

**IR-Laser-induzierte Reaktionen:
Beiträge zum Temperaturprofil
und zum Nachweis von Primärprodukten**

DISSERTATION

**der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München**

vorgelegt von

**Friedrich Bachmann
aus München**

20. 11. 1981



Digitized by the Internet Archive
in 2026

IR-Laser-induzierte Reaktionen:
Beiträge zum Temperaturprofil
und
zum Nachweis von Primärprodukten

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Friedrich Bachmann
aus
München

20. 11. 1981



1. Berichterstatter: Prof.Dr.H.Nöth

2. Berichterstatter: Prof.Dr.K.L.Kompa

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.1981

Die Wissenschaft, richtig verstanden,
heilt den Menschen von seinem Stolz;
denn sie zeigt ihm seine Grenzen.

Albert Schweitzer

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
September 1974 bis Juni 1981 im Institut für
Anorganische Chemie der Universität München
unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Ihm danke ich für die Anregung des Themas und
für die Unterstützung bei der Ausführung die-
ser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	<u>Einleitung, Aufgabenstellung und</u>	
	<u>Überblick</u>	1
2	<u>Überlegungen zur stationären Tempera-</u>	
	<u>turverteilung in zylindrischen Reak-</u>	
	<u>tionszellen</u>	9
2.1	Temperatur- und Dichtemessung über die	
	Temperaturabhängigkeit des Extinktions-	
	koeffizienten	9
2.1.1	Beschreibung der Meßmethode	10
2.1.2	Auswertungsformalismus	14
2.1.3	Ergebnisse	15
2.2	Das Temperaturprofil in langen Zellen .	16
2.2.1	Die Grundgleichung	17
2.2.2	Geometrische Einteilung	18
2.2.3	Temperaturberechnung	18
2.2.4	Die absorbierte Leistung	21
2.2.5	Der temperaturabhängige Extinktionsko-	
	effizient $\epsilon(T)$	23
2.2.6	Berücksichtigung der Temperaturabhän-	
	gigkeit der Dichte	24
2.2.7	Berücksichtigung der Intensitätsver-	
	teilung der Laserstrahlung	27
2.2.8	Der Wärmeleitungskoeffizient	28
2.2.9	Die Wandtemperatur	28
2.3	Rechenprogramm	28
2.4	Ergebnisse und Diskussion	31
3	<u>Der Aufbau eines Meßsystems zur Ver-</u>	
	<u>folgung cw-Laser-induzierter Reaktionen</u>	36
3.1	Allgemeines zum Aufbau der Molekular-	
	strahlapparatur	36
3.2	Die Entnahme der Teilchen aus dem Reak-	
	tionsgefäß	39
3.2.1	Strömungsgebiete und Knudsenzahl	39

	Seite
3.2.2	Effusive Strömung ($Kn \gg 1$) 40
3.2.3	Hydrodynamische Strömung ($Kn \ll 1$) 42
3.2.3.1	Die Dynamik des Expansionsvorganges ... 43
3.2.3.2	Abschätzen der Anzahl der Stöße beim Expansionsvorgang 46
3.2.3.2.1	Die Machzahl als Funktion des Abstandes von der Düse 47
3.2.3.2.2	Der "Freeze-in-Punkt" 51
3.2.3.2.3	Überprüfung des Formalismus, Ergebnisse und Diskussion 55
3.3	Der Fluß durch den Skimmer und die Ein- trittsblende der Ionenquelle 59
3.4	Störungen bei Bildung und Ausbreitung des Molekularstrahls 60
3.4.1	Der Einfluß der Probenentnahmedüse 61
3.4.2	Der Einfluß des Skimmers 63
3.4.3	Der Einfluß des Untergrundes 65
3.4.4	Störungen aus dem Bereich der Skimmer- befestigung 66
3.4.5	Folgerungen 68
3.5	Änderung der Zusammensetzung bei der Analyse von Gemischen 68
3.6	Experimenteller Aufbau der Meßapparatur 69
3.6.1	Das Vakuumsystem 72
3.6.1.1	Bestrahlungsraum 72
3.6.1.2	Differenzpumpstufe mit Probenentnahme- düse 74
3.6.1.3	Nachweiskammer mit Skimmer 76
3.6.2	Das optische System 79
3.6.3	Das Nachweissystem mit Quadrupol- Massenspektrometer 81
4	<u>Ergebnisse und Interpretation der Mes- sungen am Molekularstrahlssystem</u> 85
4.1	Untersuchung nichtreagierender Systeme: SF_6 /Edelgas 87

	Seite
4.1.1	Experimenteller Befund 87
4.1.2	Das Phänomen der Thermodiffusion im Zusammenhang mit durch Laser erzeugten zeitabhängigen Temperaturprofilen - theoretische Betrachtung 92
4.1.2.1	Die Grundgleichungen zur Berechnung ... 93
4.1.2.2	Die Transportkoeffizienten 95
4.1.2.2.1	Allgemeines über die verwendeten Größen 95
4.1.2.2.1.1	Das Lennard-Jones-(12,6)-Potential 95
4.1.2.2.1.2	Die Stoßintegrale $\Omega^{(1,s)}$ 96
4.1.2.2.1.3	Übergang zu dimensionslosen (reduzier- ten) Größen 97
4.1.2.2.2	Beziehungen für die Berechnung der Transportkoeffizienten 100
4.1.2.2.2.1	Der Diffusionskoeffizient D_{12} für eine binäre Mischung 100
4.1.2.2.2.2	Der Wärmeleitungskoeffizient λ 102
4.1.2.2.2.3	Der Thermodiffusionsfaktor α 104
4.1.2.2.2.4	Die molaren spezifischen Wärmen 105
4.1.2.2.3	Die explizite Berechnung der Transport- koeffizienten 106
4.1.2.3	Die numerische Behandlung des Problems 114
4.1.2.3.1	Reduktion auf einen unendlich langen Zylinder 114
4.1.2.3.2	Die Methode der endlichen Differenzen . 114
4.1.2.3.3	Randbedingungen 117
4.1.2.3.3.1	Das Randintervall $i = n$ 117
4.1.2.3.3.2	Das Zentralintervall $i = 1$ 118
4.1.2.3.4	Der Leistungsterm $Q(r,t)$ 119
4.1.2.3.5	Die Transportkoeffizienten 121
4.1.2.3.6	Konvergenz und Stabilität des Lösungs- verfahrens 122
4.1.2.3.7	Numerische Fehler durch die Diskreti- sierung und Rundung 126
4.1.2.4	Ergebnisse der Berechnungen 127

	Seite
4.1.3	Untersuchung der Impulsformen an einem $\text{SF}_6/\text{N}_2/\text{Ar}$ -Gemisch 135
4.2	Untersuchung eines reagierenden Systems: Methanol/ SF_6 137
4.2.1	Bisherige Studien zur Zersetzung von Methanol in der Gasphase 138
4.2.2	Vorversuche zur Methanolzersetzung durch cw- CO_2 -Laser-Bestrahlung 139
4.2.2.1	Vorversuche in gläsernen Bestrahlungs- zellen 139
4.2.2.2	Vorversuche in der Molekularstrahl- Apparatur 140
4.2.3	Die Reaktion von Methanol und Formal- dehyd zum Methoxymethanol 144
4.2.3.1	Das Infrarotspektrum des Methoxymetha- nol-Gleichgewichts 144
4.2.3.2	Das Massenspektrum des Methoxymetha- nol-Gleichgewichts 145
4.2.3.3	Untersuchung der Kinetik bei der Ein- stellung des Methoxymethanol-Gleichge- wichts 147
4.2.4	Untersuchung der cw- CO_2 -Laserpyrolyse von Methanol in der Molekularstrahl- Apparatur 152
4.2.4.1	Die Niederenergie-Massenspektren von CO , CH_3OH , CH_2O und $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)(\text{OH})$ 152
4.2.4.2	Konventionelles und phasenempfindliches Massenspektrum bei der Methanol-Be- strahlung 155
4.2.4.2.1	Die zeitliche Veränderung von konven- tionellem und phasensensitivem Massen- spektrum im Verlauf der Reaktion 155
4.2.4.2.2	Analyse der Modulationsimpulse 164
4.2.4.2.2.1	Fourier-Analyse der Impulse 164
4.2.4.2.2.2	Die massenspezifische Betrachtung der Impulse 166

	Seite
4.2.4.2.2.2.1 m/e = 40 - Impuls zur Korrektur gas- dynamischer Einflüsse	167
4.2.4.2.2.2.2 m/e = 31 und 32 - Methanol in der Anfangsphase der Bestrahlung	169
4.2.4.2.2.2.3 m/e = 30 und 29 - Formaldehyd in der Anfangsphase der Bestrahlung	172
4.2.4.2.2.2.4 m/e = 28 - Kohlenmonoxid in der An- fangsphase der Bestrahlung	174
4.2.4.2.2.2.5 m/e = 61, 45 und 33 - Methoxymethanol nach ca. 4 Std. Bestrahlungszeit	174
4.2.4.2.2.2.6 m/e = 30 (und 29) - Formaldehyd nach ca. 4 Std. Bestrahlungszeit	177
4.2.4.2.2.2.7 m/e = 31 und 32 - nach ca. 4 Std. Be- strahlungszeit	179
4.2.4.2.2.2.8 m/e = 28 - nach ca. 4 Std. Bestrah- lungszeit	182
4.2.4.2.2.2.9 Peaks sehr geringer Intensität nach ca. 4 Std. - m/e = 2, 15, 16 und 18	183
4.2.4.3 Fazit	185
5 <u>Zusammenfassung</u>	187
6 <u>Literatur</u>	189
7 <u>Anhang</u>	195

1 Einleitung, Aufgabenstellung und Überblick

Der Einsatz von Lasern eröffnet dem Chemiker eine Vielzahl neuer Möglichkeiten. Insbesondere der Spektroskopiker profitiert von den Grundeigenschaften des Lasers: Die hohe Monochromatizität erlaubt hohe Auflösung, große Intensität ermöglicht die Untersuchung von Mehrphotonenanregungen und nichtlinearen Effekten, und kurze Impulsdauer gewährt Einblick in rasche Energieübertragungsprozesse. Dieser Einsatz von Lasern in der Spektroskopie gab Impulse zur Entwicklung zahlreicher neuer Methoden, die einerseits zum besseren Verständnis der Materie beitragen, andererseits in extrem empfindlichen Nachweisgeräten ihre Anwendung finden. Auch für den Photochemiker ist der Laser ein wertvolles Werkzeug, zumal ihm als Folge der raschen Entwicklung der Lasertechnologie nahezu auf allen Frequenzen des Spektralbereiches von IR bis UV Laserlichtquellen, gepulst oder im Dauerstrich (cw), zur Verfügung stehen. Dies ermöglicht die spezifische Anregung einer Komponente in einem Gemisch; in der Herstellung hochreiner Substanzen findet diese Eigenschaft Anwendung. Bei der Wahl geeigneter experimenteller Parameter kann die Anregung sogar zustandsspezifisch erfolgen: Dies erlaubt ein Studium der daraus resultierenden Reaktionen oder Relaxationen. Der Einfluß der Kernmassen auf die Lage der Energieniveaus ermöglicht die isotopenselektive Anregung von Atomen oder Molekülen durch Laserlicht und somit den Einsatz des Lasers zur Isotopentrennung.

Unter dem Eindruck derart spezieller Einsatzgebiete des Lasers, scheint es fast abwegig, Laserquanten zur einfachen Heizung bei Pyrolysereaktionen einzusetzen. Die direkte Heizung eines Gases durch V-T-Relaxation der ab-

sorbierten Laserleistung hat jedoch zunächst den Vorteil, daß der Einfluß heißer Wände vermieden wird. Der Vorschlag der "Laser-Powered Homogeneous Pyrolysis" (LPHP) wurde 1975 von W.M. Shaub und S.H. Bauer /1/ ausführlich formuliert, obgleich ähnliche Experimente bereits früher durchgeführt wurden /2/. Nach S.H. Bauer wird eine Gasmischung aus SF_6 als absorbierendem Medium (ca. 15 mbar), einem oder mehreren nichtabsorbierenden Reaktanten (ca. 70 mbar) und Argon (ca. 130 mbar) als Bad der Strahlung eines cw- CO_2 -Lasers ausgesetzt. SF_6 besitzt einen hohen Absorptionsquerschnitt im Bereich des $10.6\ \mu$ -Bandes des CO_2 -Lasers und erlaubt somit gute Ausnutzung der angebotenen Photonen bei Verwendung eines auf den Rotationslinien abstimmbaren Lasers; die kurze V-T-Relaxationszeit /3/ sichert schnelle Thermalisierung der absorbierten Energie, also ein rasches Aufheizen des Gases in einigen Millisekunden. Die thermische Stabilität des SF_6 -Moleküls gestattet die Erzeugung von Temperaturen bis zu ca. 1250 K, ehe merkliche Zersetzung eintritt /4/. Zum Erreichen höherer Temperaturen bietet sich der Einsatz von SiF_4 als Absorber an /5/. Im Falle eines absorbierenden Reaktanten kann die Verwendung eines nichtreagierenden Absorbers eventuell unterbleiben; Experimente dieser Art - Bestrahlungen von Gasen ohne zusätzlichen nichtreagierenden Absorber und ohne Edelgasbad - werden durchgeführt, seit zuverlässige cw- CO_2 -Lasersysteme zur Verfügung stehen (NH_3 /6/, C_2H_4 /7/, BCl_3 /8/, zahlreiche Borverbindungen /9/). Unter Bedingungen relativ hohen Drucks ($\gtrsim 2$ mbar) und geringen Photonenflusses kann bei allen Experimenten schwingungsselektives Verhalten wegen der hohen Schwingungsdesaktivierungsrate weitgehend ausgeschlossen werden /10/. Dennoch erhält man, wie zahlreichen Übersichtsartikeln /11,12,13/ zu entnehmen ist, und wie auch von R. Rinck /14/ vorwiegend an Borverbindungen eindrucksvoll gezeigt

wurde, in nahezu allen Laser-Experimenten eine vom Ergebnis der konventionellen Pyrolyse abweichende Produktpalette. So gelang beispielsweise die Darstellung von $B_{20}H_{16}$ durch Bestrahlung von B_2H_6 /15/ oder von μ -HSB $_2$ H $_5$ und HB(SH) $_2$ durch Bestrahlung eines B_2H_6 /H $_2$ S-Gemisches /16/. Diese Moleküle werden im herkömmlichen thermischen Reaktor nicht gefunden. Der "laser-spezifische" Reaktionsablauf gab zu zahlreichen Spekulationen über den Reaktionsmechanismus Anlaß, die zeitweise auch die Hoffnung "bindungsspezifische" Chemie betreiben zu können, aufkeimen ließen. Dies ist jedoch nur möglich, wenn die Zerfallsrate - im allgemeinen eine Funktion der Überschußenergie - die intramolekulare Schwingungsrelaxation übersteigt /17/. Die hierzu notwendigen Bedingungen sind für Dauerstrich-Experimente der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Form - wie bereits betont - nicht zu erfüllen; Erklärungen dieser Art können also für die unterschiedliche Produktverteilung nicht herangezogen werden.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen thermischem Reaktor und Laser-Reaktor besteht mit Sicherheit in der Temperaturverteilung in der Zelle. Die sich hieraus ergebenden geänderten Bedingungen eröffnen offenbar Reaktionskanäle, die im konventionellen Reaktor verschlossen sind. Wie die Unstimmigkeiten in den Ergebnissen ähnlicher Experimente zeigen /18,19/, scheint der Reaktionsverlauf unter Umständen sehr empfindlich von den gewählten Bedingungen abzuhängen; in die Reaktionsbedingungen gehen dabei nicht nur Partialdrucke, Gesamtdruck, Laserleistung und ähnliches ein, sondern auch Laserstrahldurchmesser, Gefäßdimensionen und -material, sowie - wegen der auftretenden Konvektion - die Gefäßstellung bzw. Bestrahlungsrichtung, kurzum alles, was Tem-

peratur- und Teilchenbewegungsprofil in den Zellen beeinflusst.

Der gezielte Einsatz des Lasers bei chemischen Synthesen in der Gasphase erfordert also einerseits konkrete Vorstellungen der physikalischen Vorgänge im bestrahlten System, andererseits die Kenntnis der durch Einwirkung des Lasers erzeugten Primärprodukte.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Detailanalyse sowohl der technisch experimentellen, wie auch der relevanten theoretischen Parameter eines lasergeheizten Reaktionssystems angestrebt. Die Betrachtung wurde bis zu Testversuchen an einem reaktiven Modellsystem vorangetrieben, wobei sich die erarbeiteten Vorstellungen weitgehend bestätigen ließen.

Im folgenden Kapitel wird dazu zunächst die Temperaturverteilung in gasförmigen Reaktionssystemen allgemein diskutiert. Die Behandlung bezieht sich im einzelnen auf die Meßmethode, den mathematischen Formalismus und ein auf wenigen Grundgleichungen aufbauendes Rechenprogramm. Dieses Kapitel endet mit einer allgemeinen Zusammenfassung der Ergebnisse für achsiale und radiale Temperaturverteilungen, wobei Fragen der Konvektion unberücksichtigt bleiben.

Im sich anschließenden nächsten Kapitel, wird der Aufbau eines Meßsystems im Detail beschrieben. Die Diskussion erstreckt sich auf die konstruktiven Parameter der Molekularstrahl-Apparatur, auf die Beschreibung der Teilchenentnahmeparameter im Hinblick auf dynamische Abkühlung, Stoßzahl und verschiedene Grenzfälle der Gasströmung. Daran schließt sich eine Diskussion der Skimmer- und Ionenquellenanordnung an, wobei hier mögliche Änderungen der Gemischzusammensetzung durch die Gasprobenent-

nahme im Vordergrund stehen. Weitere Abschnitte dieser Apparaturbeschreibung betreffen das Vakuumsystem, die Nachweiskammer, die optischen Bauteile und die wesentlichen in die experimentelle Auswertung eingehenden Daten des Massenspektrometers.

Im dritten Teil der Arbeit werden nunmehr konkrete Meßergebnisse wiedergegeben und diskutiert. Als Testsysteme dienten hier zunächst nichtreagierende Mischungen aus SF_6 und einem Edelgas. Hierbei ergaben sich Hinweise auf das Vorliegen von Thermodiffusion. Bei der Auswertung dieser Messungen zeigte sich, daß keine auf diesen konkreten Fall bezogene ausreichende Beschreibung der Thermodiffusion in der Literatur vorhanden ist, wenngleich das Phänomen der Thermodiffusion an sich sehr wohl bekannt ist. Ausgehend von den hier anwendbaren Wärmeleitungs- und Diffusionsgleichungen wurden deswegen unter Berücksichtigung der einschlägigen molekularen Größen Modellrechnungen durchgeführt, die unter vereinfachten Bedingungen Transportkoeffizienten lieferten und zunächst zu allgemeinen Trendaussagen führen. Danach ließ sich folgendes feststellen:

1. Mit steigender Masse des Edelgases, also fallendem Massenunterschied zu SF_6 , werden beim Einschalten des Lasers sowohl der Anstieg, als auch der Abfall von Temperatur- und Molenbruchverlauf langsamer. Dies ist eine Folge der geringeren Transportkoeffizienten.
2. Der Entmischungseffekt nimmt zu höheren Massen und mithin geringerem Massenunterschied der beiden Gemischpartner hin ab.
3. Die erreichbaren Temperaturen steigen zu höheren Massen hin an.

Bei hohen Massenunterschieden überwiegt also der Effekt der Thermodiffusion, bei geringen der der Dichteabnahme auf Grund der erhöhten Temperatur. Diese Effekte müssen möglichst weitgehend bei der Interpretation der Messungen korrigiert werden. Die Modellrechnung kann hierzu, zumindest qualitativ, Hilfe leisten. Nach einem Zwischenkapitel, das der Analyse mehrkomponentiger Gemische ($\text{SF}_6/\text{N}_2/\text{Ar}$) gewidmet ist, wendet sich die Arbeit der Untersuchung reagierender Systeme zu. Als Modellsystem diente hier das Gemisch Methanol/ SF_6 ; es wurde also bewußt mit einem Reaktionssystem begonnen, dessen Pyrolyse relativ gut vorhersehbar ist. Ein Hauptprodukt der Laserpyrolyse ist Methoxymethanol, daneben wurden die Produkte konventioneller Pyrolyse CO und H_2 , sowie Spuren von CH_4 und H_2O gefunden. Daher steht im Zentrum der Diskussion die Untersuchung der Gleichgewichtsreaktion von Methanol mit Formaldehyd, die zu Methoxymethanol führt:



Diese Untersuchungen erlauben eine recht exakte Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten k_1 und k_{-1} . In allen Fällen konnten die gemessenen Produktspektren nahezu exakt angenähert werden.

Die Messungen zeigen, daß die zeitliche Modulation der Laserintensität in fast allen Fällen eine wesentlich komplexere Modulation der Massensignale zur Folge hat. Hier können phasenempfindliche massenspektrometrische Messungen interessante Möglichkeiten eröffnen, die in der Zukunft weiter verfolgt werden sollten.

Das deutliche Auftreten von Methoxymethanol im Reaktionsverlauf stellt ein wesentlich abweichendes Ergebnis zur

herkömmlichen Pyrolyse dar. Eine Erklärung dafür mag in den unterschiedlichen Temperaturprofilen bei konventioneller Pyrolyse mit homogener Temperatur und Laserpyrolyse mit hohen Temperaturgradienten sein. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, daß der weitere Zerfall des Formaldehydproduktmoleküls dadurch verhindert wird, daß das Molekül die heiße Zone vor seiner Weiterzersetzung verläßt. Gründe hierfür sind Diffusion und Konvektion. Im kalten Bereich des Reaktionsvolumens findet dann die oben aufgeführte Gleichgewichtsreaktion statt.

Der Schluß ist gerechtfertigt, daß ähnliche Temperatureffekte auch in anderen Fällen die Bildung unterschiedlicher Produkte bei der Heizung mit Lasern gegenüber der bekannten konventionellen Thermolyse erklären können. Das hier gewonnene Ergebnis erscheint in diesem Sinne verallgemeinerungsfähig. Nach dieser Vorstellung ist "laserspezifische Chemie" als eine spezielle Art der Thermochemie mit auf konventionelle Weise nur schwer realisierbaren zeitlichen und räumlichen Temperaturgradienten zu verstehen. In dieser Arbeit steht die räumliche Temperaturvariation im Vordergrund. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß im weiteren Sinne eine Kombination räumlich und zeitlich stark variierender Temperaturen Möglichkeiten für die präparative und technische Chemie eröffnen kann, die nur mit dem Laser als einer neuen Anregungsquelle chemischer Umsetzungen zugänglich werden. Laserchemie in ihrer ursprünglichen Bedeutung als Chemie einzelner, genau ausgewählter Quantenzustände tritt daneben in der chemischen Praxis in den Hintergrund. Hingegen kann der Laser überall dort in Betracht gezogen werden, wo die Energiezufuhr in ein reagierendes System schnell an- oder abgeschaltet werden, oder wo ein - möglicherweise empfindliches - Reaktionsprodukt schnell aus der geheizten Zone entfernt werden muß. Daß die er-

zielbaren Reaktionstemperaturen bei intensiver Laserbestrahlung zudem sehr hoch werden können, und daß schließlich doch - wenn auch nur eingeschränkt - eine Heizung vorliegt, die sich primär auf die Schwingungsfreiheitsgrade eines Moleküls erstreckt (Rotation und Translation also bei geringerer Temperatur beläßt), sei nur am Rande vermerkt, da mit solchen spekulativen Überlegungen der Rahmen der vorliegenden Arbeit überschritten wird.

2 Überlegungen zur stationären Temperaturverteilung in zylindrischen Reaktionszellen

IR-Laser-induzierte Reaktionen werden sehr häufig in zylindrischen Reaktionszellen durchgeführt und untersucht. Die Kenntnis der Temperaturverteilung in zylindrischen Reaktionszellen ist daher eine wesentliche Voraussetzung zum Verständnis von Reaktionen in laser-geheizten Gasen; insbesondere die Temperatur im Bereich der Laserstrahlung ist hier von Interesse. Gerade dort aber verursacht das Einbringen eines Meßsystems, beispielsweise eines Thermoelements, erhebliche Störungen, die eine Korrektur erfordern. Der Einsatz eines "chemischen Thermometers", d.h. der Zusatz eines nichtwechselwirkenden Reaktionssystems mit bekannten kinetischen Daten /1, 20/ kann nur mittlere Zellentemperaturen liefern; darüber hinaus ist ein Einfluß der Referenzsubstanz auf Temperaturprofil und Konvektion nicht auszuschließen. Die Berechnung der mittleren Reaktionstemperatur erfordert bei dieser Methode außerdem Aktivierungsenergien vergleichbarer Größenordnung /1/.

2.1 Temperatur- und Dichtemessung über die Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten

Im Folgenden soll eine Methode vorgestellt werden, die denselben CO₂-Laser sowohl zur Anregung, als auch zur Messung von Temperatur und Dichte in SF₆-gefüllten Zellen verwendet. Es wird im ersten Abschnitt die mittlere Temperatur im Bereich der Laserstrahlung in kurzen Zellen ermittelt. Im zweiten Teil wird die Methode zur Überprüfung einer einfachen Theorie benutzt, die radiales

und achsiales Temperaturprofil in langen Zellen im Grenzfall niedriger Drucke (≈ 10 mbar) liefert. In allen Fällen wurden Fensterverluste an den NaCl-Fenstern mit 4% pro Oberfläche berücksichtigt. Der Durchmesser des Laserstrahls betrug 8 mm.

2.1.1 Beschreibung der Meßmethode

Durch Messungen in Schockwellenexperimenten wurde von A.V. Nowak und J.L. Lyman /21/ die Temperaturabhängigkeit der ν_3 -Bande von SF_6 bestimmt (s. Abb. 2.1).

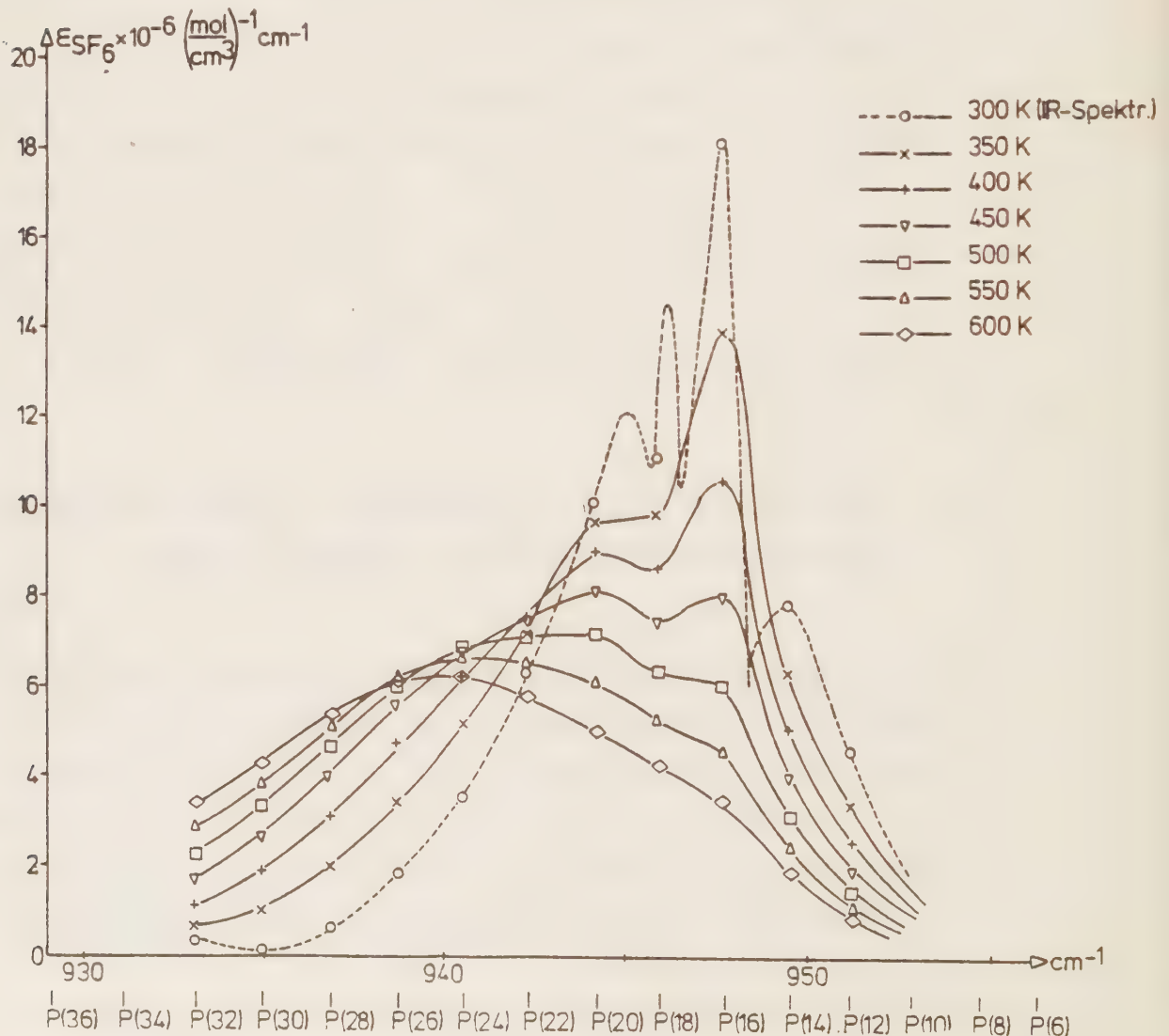


Abb. 2.1: Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums von SF_6 zwischen 300 K und 600 K (nach /21/).

Setzt man SF_6 der Strahlung eines CO_2 -Lasers aus, so wird es aufgeheizt, bis sich der durch Wärmeleitung und evtl. Konvektion bedingte Gleichgewichtswert einstellt. Die Extinktion ist dann durch die im Gas herrschende Temperatur und Dichte bestimmt. Wenn Sättigungseffekte ausgeschlossen werden können, so kann ein Absorptionskoeffizient durch Messung der Transmission unter Verwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes berechnet werden. Für kurze Zellen entspricht dieser nahezu dem exakten Wert, während sich für lange Zellen nur ein Mittelwert ergibt.

Verwendet man einen auf Rotationsübergänge abstimmbaren CO_2 -Laser zur Bestrahlung, so kann ein für die betreffende absorbierte Leistung typisches "Laser-Absorptionsspektrum" zusammengesetzt werden (Abb. 2.2).

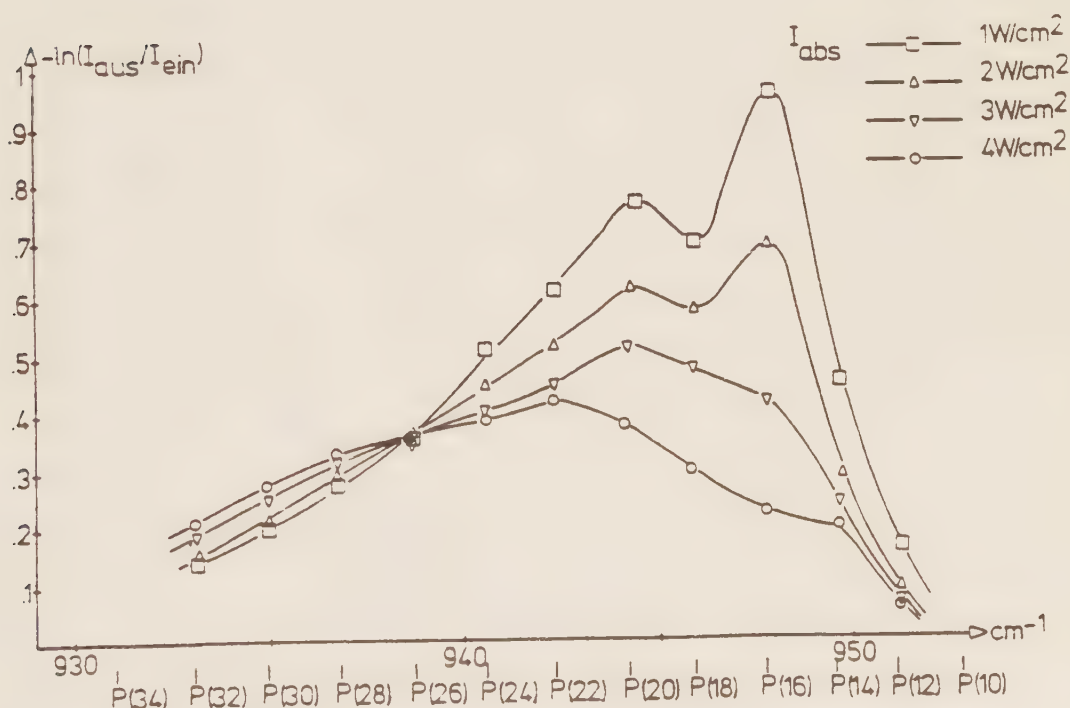
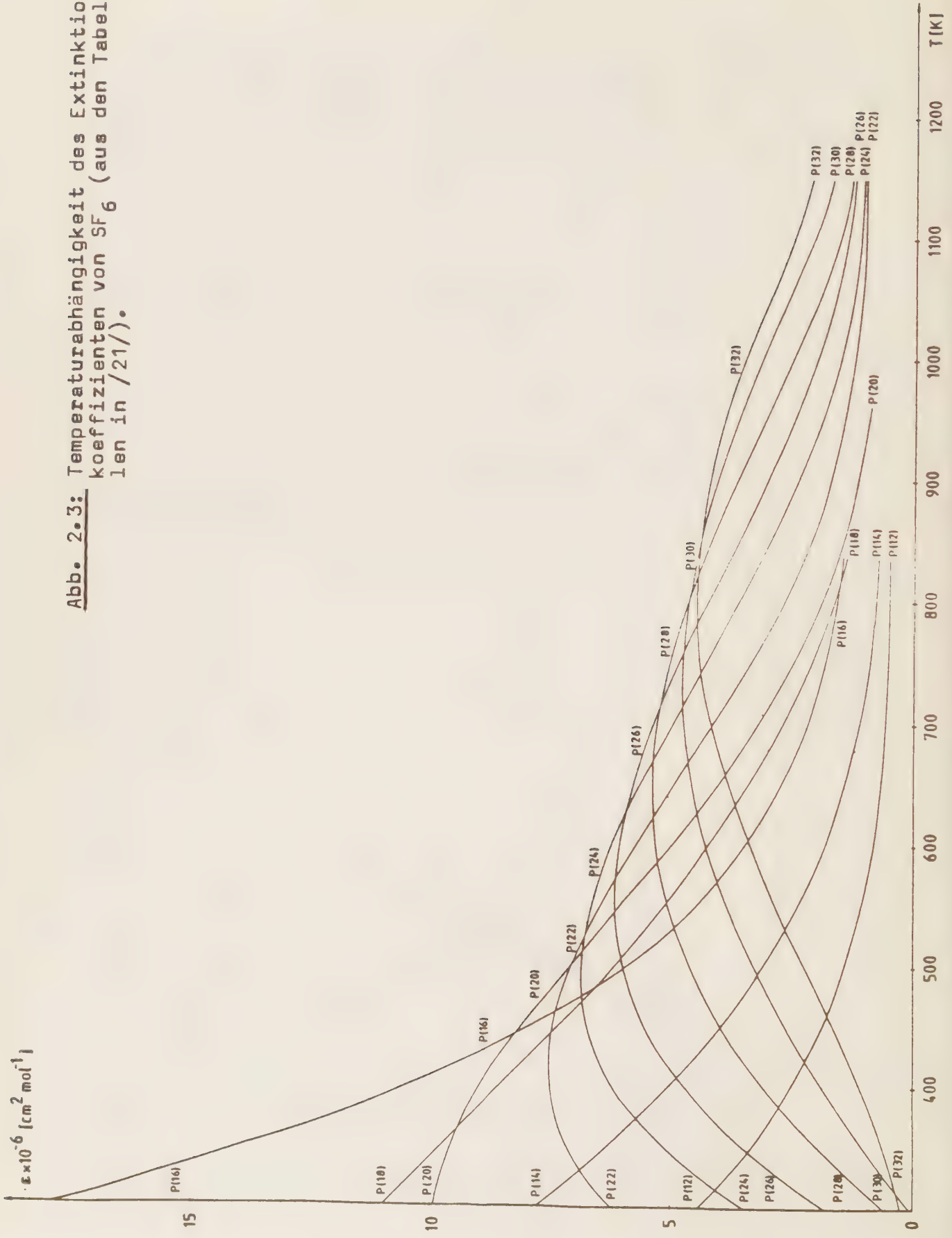


Abb. 2.2: "Laser-Absorptionsspektrum" von SF_6 .

Abb. 2.3: Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von SF_6 (aus den Tabellen in /21/).



Linie	a_4	a_3	a_2	a_1	a_0
P(12)	2.357×10^{-11}	-8.986×10^{-8}	1.268×10^{-4}	-7.907×10^{-2}	19.009
P(14)	0	-2.448×10^{-8}	7.088×10^{-5}	-6.822×10^{-2}	22.528
P(16)	8.333×10^{-11}	-3.140×10^{-7}	4.457×10^{-4}	-2.855×10^{-1}	71.311
P(18)	-2.921×10^{-11}	8.355×10^{-8}	-6.467×10^{-5}	-5.180×10^{-3}	16.355
P(20)	-7.818×10^{-11}	2.476×10^{-7}	-2.635×10^{-4}	9.631×10^{-2}	- 1.262
P(22)	-7.720×10^{-11}	2.733×10^{-7}	-3.376×10^{-4}	1.613×10^{-1}	-18.493
P(24)	-6.420×10^{-11}	2.475×10^{-7}	-3.374×10^{-4}	1.828×10^{-1}	-27.140
P(26)	-2.216×10^{-11}	1.186×10^{-7}	-2.037×10^{-4}	1.317×10^{-1}	-22.347
P(28)	1.821×10^{-11}	-2.073×10^{-8}	-3.888×10^{-5}	5.629×10^{-2}	-12.334
P(30)	3.004×10^{-11}	-7.854×10^{-8}	4.952×10^{-5}	6.552×10^{-3}	- 4.405
P(32)	5.181×10^{-11}	-1.624×10^{-7}	1.632×10^{-4}	-5.533×10^{-2}	6.223

Tabelle 2.1: Forsythe-Polynome für $\varepsilon_{p(i)}(\tau) : \varepsilon_{p(i)}(\tau) = (a_4 \tau^4 + a_3 \tau^3 + a_2 \tau^2 + a_1 \tau + a_0) \cdot 10^6$

Wenn man davon ausgeht, daß gleiche absorbierte Leistung auch gleiche mittlere Temperatur zur Folge hat, so können Temperatur und Dichte bestimmt werden: Sie sind so zu wählen, daß gemessenes und theoretisches Absorptionsspektrum möglichst gut übereinstimmen. Die so erhaltenen Werte entsprechen den Gasverhältnissen in der Absorptionszone.

2.1.2 Auswertungsformalismus

Zunächst muß für jede Laserlinie $P(i)$ ($i=12(2)32$) eine Funktion $\epsilon(P(i),T) \equiv \epsilon_i(T)$ gefunden werden, die die von A.V. Nowak und J.L. Lyman /21/ in Tabellenform gegebenen Werte verbindet. Dazu werden Polynome vierten Grades gewählt. Für die Bestimmung der Koeffizienten stand ein Rechenprogramm /22/ zur Verfügung. Die hiermit errechnete Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten $\epsilon(P(i),T)$ zeigt Abb. 2.3; die Polynomkoeffizienten gibt Tabelle 2.1.

Zur Bestimmung von Temperatur und Konzentration, welche das gemessene Spektrum optimal an ein berechnetes annähern, wurde ein Rechenprogramm entwickelt, das folgendes Least-Square-Verfahren verwendet:

Für eine gewisse Temperatur T gilt für jede Laserlinie $P(i)$ als Zusammenhang zwischen dem Meßwert $M_i = -\ln(I_{\text{aus}}/I_{\text{ein}})$ ($I_{\text{abs}} = \text{const.}$) und der Extinktion

$$M_i + \Delta M_i = \epsilon_i(T) c(T) l \quad (i = 12(2)32) \quad (2.1)$$

Hierbei bedeutet c die Konzentration und l die Zellenlänge. ΔM_i repräsentiert die Differenz zwischen berech-

netem Wert und Meßwert. Es gilt die Nebenbedingung, daß $\sum_i \Delta M_i^2$ zu minimieren ist. Nach einigen Umformungen erhält man als Konzentration $\bar{c}$, welche die Minimierungsbedingung erfüllt /23/

$$\bar{c}(T) = \frac{1}{I} \sum_i \epsilon_i M_i / \sum_i \epsilon_i^2 \quad (2.2)$$

$\Delta(T) = \sum_i \Delta M_i^2 = \sum_i (\epsilon_i c - M_i)^2$ ist dann für die gewählte Temperatur minimal. Dieser Rechenprozess wird nun für verschiedene Temperaturen wiederholt, bis die Temperatur $\bar{T}$ gefunden ist, für die $\Delta(\bar{T})$ ein Minimum annimmt. Für $\bar{T}$ und $\bar{c}(\bar{T})$ ist dann das gemessene Spektrum optimal angenähert.

2.1.3 Ergebnisse

Ein Beispiel für die optimale Annäherung zeigt Abb. 2.4.

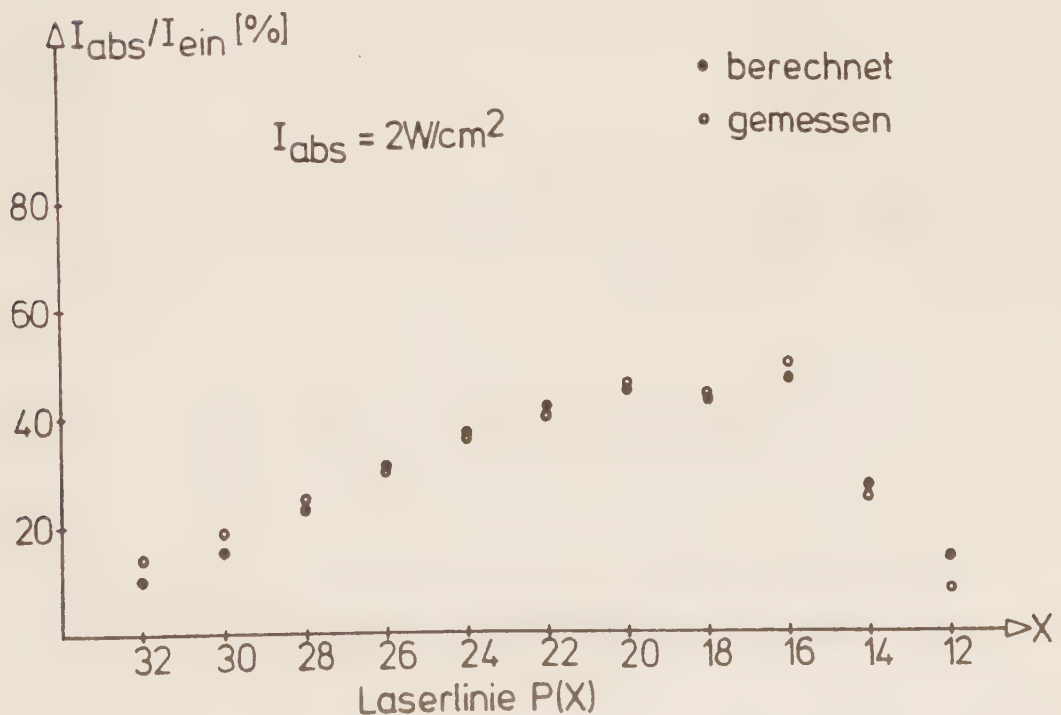


Abb. 2.4: Vergleich von gemessener und berechneter Absorption in kurzen SF_6 -gefüllten Zellen.

Bei Verwendung von kurzen Zellen ($l = 1 \text{ cm}$, $d = 2 \text{ cm}$) wurden bei 2.5 mbar SF_6 für mittlere absorbierte Energiedichten zwischen 1 W/cm^2 und 4 W/cm^2 mittlere Temperaturen zwischen 390 K und 580 K erreicht, wobei die Dichte im Bereich der Laserstrahlung von $\sim 1.1 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ (ohne Laser) auf $\sim 7 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$ abnahm (Abb. 2.5).

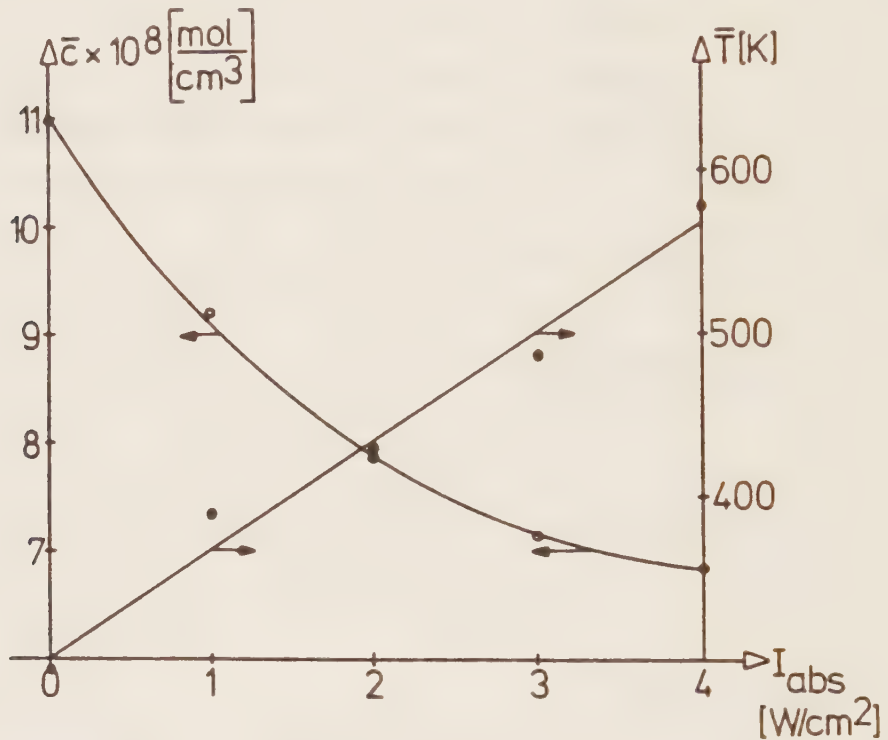


Abb. 2.5: Mittelwerte für Temperatur und Dichte im Bereich der Laserstrahlung.

2.2 Das Temperaturprofil in langen Zellen

Bei der Betrachtung langer Zellen muß die achsiale Änderung des Extinktionskoeffizienten auf Grund der Tempera-

turverteilung berücksichtigt werden. Insbesondere sind maximale Temperaturwerte, aber auch die auftretenden Temperaturgradienten für die zu untersuchenden Reaktionen von Interesse. Daher war eine Theorie zu entwickeln, die eine Berechnung von radialer und achsialer Temperaturverteilung für geringe SF_6 -Drucke ohne Berücksichtigung der Konvektion nach Einstellung eines Gleichgewichts erlaubt. Der Einfluß von Eintritts- und Austrittsfenster auf das Temperaturprofil mußte dabei unberücksichtigt bleiben. Als Meßgröße zur Überprüfung der Theorie wurde der Vergleich zwischen der aus der Temperaturverteilung errechneten und der gemessenen Transmission herangezogen.

2.2.1 Die Grundgleichung

Als Grundgleichung für die folgenden Berechnungen dient die Lösung der Poisson'schen Gleichung

$$\nabla^2 T = - Q / \lambda \quad (2.3)$$

für Zylindersymmetrie (λ = Wärmeleitungskoeffizient, Q = aufgenommene Leistung pro Volumeneinheit, T = Temperatur). Die Lösung ($\lambda = \text{const.}$, Zellradius R) findet man bei P.M. Morse und H. Feshbach /24/:

$$T(r) = T(R) + \frac{1}{\lambda} \left\{ \ln\left(\frac{R}{r}\right) \int_0^r Q(r_0) r_0 dr_0 + \right. \\ \left. + \int_r^R \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) Q(r_0) r_0 dr_0 \right\} \quad (2.4)$$

2.2.2 Geometrische Einteilung

Zur Berechnung der achsialen Temperaturverteilung wird die zylindrische Zelle in n Intervalle ("Scheibchen") zerlegt. Für jedes Scheibchen l wird die Temperatur T , die Dichte c und die absorbierte Leistung I_1^{abs} berechnet. Die Differenz aus eingestrahelter und absorbierter Leistung bildet die eingestrahelte Leistung für das folgende Intervall $l + 1$.

Zur Berechnung des radialen Temperaturprofils werden die oben beschriebenen Scheibchen in m radiale Intervalle (Hohlzylinder bzw. Zylinder für das innerste Intervall) zerlegt. Durch iteratives Vorgehen berücksichtigt man den Einfluß der Parameter von allen anderen Hohlzylindern auf den zu berechnenden. Es wird unterschieden zwischen Hohlzylindern, in denen durch Absorption Wärme erzeugt wird und solchen, deren Aufheizen durch Wärmeleitung aus den bestrahlten Hohlzylindern geschieht. Das Strahlprofil des Laserstrahls wird ebenfalls in Hohlzylinder aufgegliedert. Dies ermöglicht es, den Einfluß verschiedener radialer Intensitätsverteilungen zu untersuchen.

2.2.3 Temperaturberechnung

Die Temperatur $T_j(r)$ im Intervall j unter Berücksichtigung der aufgenommenen Leistung Q_j - als konstant über j angenommen - und der Beiträge der anderen Intervalle ergibt sich nach Gl. (2.4) zu

$$\begin{aligned}
 T_j(r) = T(R) + \frac{1}{\lambda} \left\{ \ln\left(\frac{R}{r}\right) \left[\sum_{i=0}^{j-1} \int_{r_i}^{r_{i+1}} Q_i r \, dr + \right. \right. \\
 \left. \left. + \int_{r_j}^r Q_j r \, dr \right] + \int_r^{r_{j+1}} Q_j \ln\left(\frac{R}{r}\right) r \, dr + \right. \\
 \left. + \sum_{i=j+1}^{m-1} \int_{r_i}^{r_{i+1}} Q_i \ln\left(\frac{R}{r}\right) dr \right\}
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

(r_i bzw. r_{i+1} sind linke bzw. rechte Grenze des Intervalls i).

Lösen der Integrale und ordnen der Glieder führt zu

$$\begin{aligned}
 T_j(r) = T(R) + \frac{1}{\lambda} \left\{ \hat{S}_1(j) \ln\left(\frac{R}{r}\right) + \hat{S}_2(j) + \right. \\
 + \frac{Q_j r_{j+1}^2}{2} \ln\left(\frac{R}{r_{j+1}}\right) + \frac{Q_j r_{j+1}^2}{4} - \\
 \left. - \frac{Q_j r_j^2}{2} \ln\left(\frac{R}{r}\right) - \frac{Q_j R^2}{4} \right\}
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

mit

$$\hat{S}_1(j) = \sum_{i=0}^{j-1} \frac{Q_i}{2} (r_{i+1}^2 - r_i^2) \tag{2.6a}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_2(j) = \sum_{i=j+1}^{m-1} \frac{Q_i}{2} \left[r_{i+1}^2 \ln\left(\frac{R}{r_{i+1}}\right) - r_i^2 \ln\left(\frac{R}{r_i}\right) + \right. \\
 \left. + \frac{1}{2} (r_{i+1}^2 - r_i^2) \right]
 \end{aligned} \tag{2.6b}$$

Die mittlere Temperatur im Intervall j , $\langle T \rangle_j$ erhält man durch Mittelung über das Volumen $\pi(r_{j+1}^2 - r_j^2)$ des Hohlzylinders

$$\begin{aligned} \langle T \rangle_j &= \frac{\Delta L \int_{r_j}^{r_{j+1}} T_j(r) 2\pi r dr}{\Delta L \int_{r_j}^{r_{j+1}} 2\pi r dr} = \\ &= \frac{2 \int_{r_j}^{r_{j+1}} T_j(r) r dr}{r_{j+1}^2 - r_j^2} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Ausführen der Integration liefert als Ergebnis

$$\begin{aligned} \langle T \rangle_j &= T(r) + \frac{1}{\lambda} \left\{ \hat{S}_1(j) \cdot \hat{K}_1(j) + \hat{S}_2(j) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{Q_j}{2} \hat{K}_2(j) \right\} \end{aligned} \quad (2.8)$$

mit

$$\hat{K}_1(j) = \frac{r_{j+1}^2 \ln\left(\frac{R}{r_{j+1}}\right) - r_j^2 \ln\left(\frac{R}{r_j}\right)}{r_{j+1}^2 - r_j^2} + \frac{1}{2} \quad (2.8a)$$

$$\hat{K}_2(j) = \frac{r_{j+1}^4 \ln\left(\frac{R}{r_{j+1}}\right) + r_j^4 \ln\left(\frac{R}{r_j}\right) - 2r_j^2 r_{j+1}^2 \ln\left(\frac{R}{r_{j+1}}\right)}{r_{j+1}^2 - r_j^2} + \quad (2.8b)$$

$$+ \frac{1}{4} (r_{j+1}^2 - 3r_j^2) \quad (2.8b)$$

$\hat{S}_1(j)$ und $\hat{S}_2(j)$ siehe Gl. (2.6a) und (2.6b)

Bei gleichgroßen radialen Intervallen, mit $r_i = \frac{R}{m} (i-1)$ wobei $i = 1(1) m+1$ gilt, vereinfachen sich die Ausdrücke $\hat{S}_1(j)$, $\hat{S}_2(j)$, $\hat{K}_1(j)$ und $\hat{K}_2(j)$ zu

$$\tilde{S}_1(j) = \frac{R^2}{2m^2} \sum_{i=1}^{j-1} Q_i (2i-1) \quad (2.9a)$$

$$\begin{aligned} \tilde{S}_2(j) = \frac{R^2}{2m^2} \sum_{i=j+1}^m Q_i \left[(i-1)^2 \ln\left(\frac{i-1}{m}\right) - i^2 \ln\left(\frac{i}{m}\right) + \right. \\ \left. + i - \frac{1}{2} \right] \end{aligned} \quad (2.9b)$$

$$\tilde{K}_1(j) = \frac{(j-1)^2 \ln\left(\frac{j-1}{m}\right) - j^2 \ln\left(\frac{j}{m}\right)}{2j-1} + \frac{1}{2} \quad (2.9c)$$

$$\begin{aligned} \tilde{K}_2(j) = \frac{R^2}{m^2} \left[\frac{2(j-1)^2 j^2 \ln\left(\frac{j}{m}\right) - j^4 \ln\left(\frac{j}{m}\right) - (j-1)^4 \ln\left(\frac{j-1}{m}\right)}{2j-1} - \right. \\ \left. - \frac{1}{4} (2j^2 - 6j + 3) \right] \end{aligned} \quad (2.9d)$$

2.2.4 Die absorbierte Leistung

Die pro Volumenelement eingesetzte Leistung Q_j hängt mit

der absorbierten Leistung I_j^{abs} über

$$Q_j = I_j^{abs} / v_j = I_j^{abs} / [\Delta L \pi (r_{j+1}^2 - r_j^2)] =$$

$$= I_j^{abs} / [\Delta L \pi \frac{R^2}{m^2} (2j-1)] \quad (2.10)$$

zusammen.

Damit erhält man für die auftretende Temperatur

$$\langle T \rangle_j = T(R) + \frac{1}{2\pi \Delta L \lambda} \{ S_1(j) K_1(j) + S_2(j) + K_2(j) \} \quad (2.11)$$

mit

$$S_1(j) = \sum_{i=1}^{j-1} I_i^{abs} \quad (2.11a)$$

$$S_2(j) = \sum_{i=j+1}^m I_i^{abs} K_1(i) \quad (2.11b)$$

$$K_1(j) = \frac{(j-1)^2 \ln\left(\frac{j-1}{m}\right) - j^2 \ln\left(\frac{j}{m}\right)}{2j-1} + \frac{1}{2} \quad (2.11c)$$

$$K_2(j) = I_j^{abs} \left\{ \frac{2(j-1)^2 j^2 - j^4 \ln\left(\frac{j}{m}\right) - (j-1)^4 \ln\left(\frac{j-1}{m}\right)}{(2j-1)^2} - \right.$$

$$\left. - \frac{2j^2 - 6j + 3}{4(2j-1)} \right\} \quad (2.11d)$$

Die absorbierte Leistung I_j^{abs} erhält man für jedes Intervall j nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz

$$I_j^{abs} = I_j^{ein} \left(1 - e^{-\epsilon(T) c(j) \Delta L} \right) \quad (2.12)$$

Hierzu müssen noch drei Parameter geklärt werden:

- a) der temperatur- und laserlinienabhängige Extinktionskoeffizient $\epsilon(T)$
- b) die temperaturabhängige Dichte $c(j)$
- c) die eingestrahlte Leistung I_j^{ein} in einem radialen Intervall j für ein vorgegebenes Profil des Laserstrahls

2.2.5 Der temperaturabhängige Extinktionskoeffizient $\epsilon(T)$

Die Darstellung der Extinktionskoeffizienten als Polynom vierten Grades wurde bereits in Abschnitt 2.1.2 erläutert. Da das Rechenprogramm die Temperaturwerte (2.11) iterativ ermittelt und in der Anfangsphase der Iteration u.U. sehr hohe Temperaturen auftreten, die außerhalb des von den Polynomen erfaßten Bereiches liegen, müssen diese stetig differenzierbar durch eine monoton fallende Funktion fortgesetzt werden. Die Gestalt der Fortsetzungsfunktion hat dabei keinen wesentlichen Einfluß auf das Endergebnis, so lange dieses sich in einem Temperaturbereich bewegt, wo die aus den Tabellen von A.V. Nowak und J.L. Lyman /21/ entnommenen Extinktionskoeffizienten von der gewählten Funktion einigermaßen erfüllt werden. Im hier zur Temperaturberechnung erstellten Rechenprogramm dient als Fortsetzungsfunktion ein Ausdruck der Form $\tilde{\epsilon}(T) = \frac{A}{B+T}$. Die Bestimmung der Koeffizienten A und B erfolgt mit Hilfe eines simplen Rechenprogramms aus der Bedingung der Stetigkeit und der Differenzierbarkeit; die errechneten Werte gibt Tabelle 2.2. Die logarithmische Darstellung von ϵ gegen

T (Abb. 2.6) zeigt, daß bis zu Temperaturen von ca. 1300 K zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Meßwerten erzielt wird.

Laser-Linie	Übergangs- Temperatur in K	A	B
P(12)	720	3.051E2	-1.941E2
P(14)	700	2.778E2	-4.767E2
P(16)	700	5.471E2	-4.497E2
P(18)	800	3.344E2	-5.961E2
P(20)	900	3.212E2	-6.280E2
P(22)	900	4.014E2	-6.687E2
P(24)	1100	3.964E2	-7.365E2
P(26)	1000	4.807E2	-7.638E2
P(28)	1100	3.448E2	-8.861E2
P(30)	1100	4.856E2	-8.759E2
P(32)	1100	6.311E2	-8.489E2

Tabelle 2.2: Koeffizienten von $\tilde{\epsilon}(T) = \frac{A}{B+T}$.

2.2.6 Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Dichte

Nimmt man vereinfacht eine über einen Hohlzylinder j konstante Dichte c_j an, so muß an den Zylinder-Grenz-

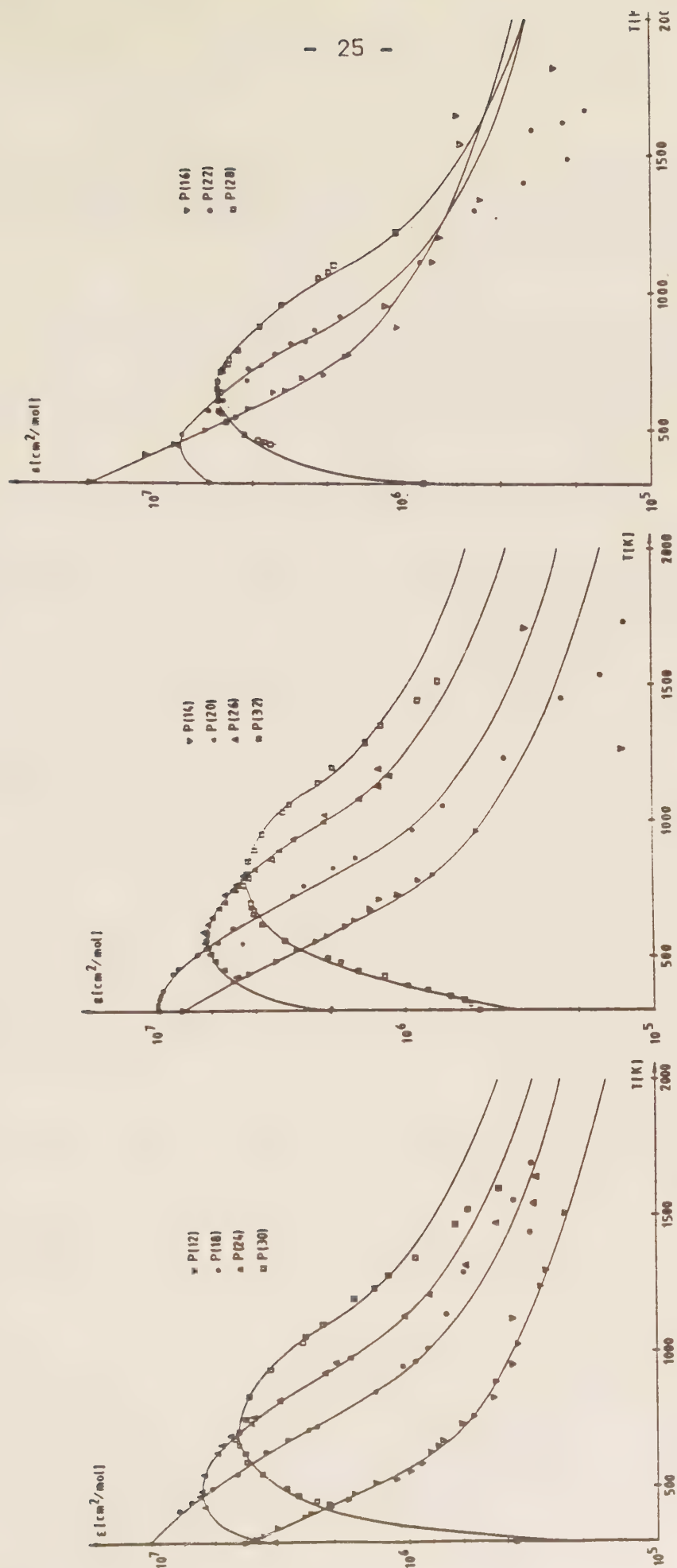


Abb. 2.6: Logarithmische Darstellung des Extinktionskoeffizienten ϵ und der Fortsetzungsfunktion $\tilde{\epsilon}$.

flächen von j nach $j+1$ im statischen Fall Druckausgleich vorliegen. Aus dem idealen Gasgesetz erhält man dann die Bedingung

$$c_j T_j = c_{j+1} T_{j+1} \quad 1 \leq j \leq m-1 \quad (2.13)$$

Außerdem muß die Gesamtteilchenzahl erhalten bleiben:

$$\sum_i c_i V_i = c_0 V_0 \quad (2.14)$$

(mit c_0 = Dichte ohne Laser, V_0 = Scheibchenvolumen; axiale Druckgradienten bleiben bei dieser Näherung unberücksichtigt).

Damit ergibt sich das Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} T_1 & -T_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & T_2 & -T_3 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & T_{m-1} & -T_m \\ V_1 & V_2 & \dots & \dots & V_m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ c_0 V_0 \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Nach trivialen Umformungen erhält man als Lösung des Gleichungssystems (2.15)

$$c_j = c_0 V_0 \left(T_j \sum_i \frac{V_i}{T_i} \right)^{-1} \quad (2.16a)$$

Berücksichtigung von $V_j = (r_{j+1}^2 - r_j^2) \pi \Delta L = \frac{a^2}{2} (2j+1) \pi \Delta L$ und $V_0 = a^2 \pi \Delta L$ führt schließlich zu

$$c_j = \frac{c_0 m^2}{T_j} \left(\sum_{i=1}^m \frac{2i+1}{T_i} \right)^{-1} \quad (2.16b)$$

2.2.7 Berücksichtigung der Intensitätsverteilung der Laserstrahlung

Die Zerlegung des Zellenvolumens in konzentrische (Hohl-) Zylinder erfordert eine ebensolche Zerlegung des Laserstrahlprofils. Für ein Gauß-Profil (TEM_{00} -Mode) gilt

$$W(r) = W_{\max} e^{-\frac{2r^2}{b^2}} \quad (2.17a)$$

Die eingestrahlte Gesamtleistung W ergibt sich zu

$$W = \frac{1}{b^2} \int_0^{r_0} W_{\max} e^{-\frac{2r^2}{b^2}} 2\pi r dr \quad (2.17b)$$

wobei r_0 der Strahlradius ist. Im vorliegenden Fall gilt $r_0 = b$ und damit

$$W = 0.4323 W_{\max} \text{ bzw. } W_{\max} = 2.313 W \quad (2.17c)$$

Überstreicht die Laserstrahlung m Zellenintervalle, so gilt hier $b = r_0 = \frac{R}{m} m_L$; für $i > m_L$ ist $W_i = 0$. Die eingestrahlte Leistung in Abhängigkeit von i (= radiale Intensitätsverteilung) wird also stufenweise definiert:

$$W_i = W \left(r = \frac{1}{2} (r_i + r_{i+1}) \right) = 2.313 W e^{-\frac{(2i-1)^2}{2m^2}} \quad (2.18)$$

Die in einen Hohlzylinder i (im achsialen Intervall 1) eingestrahlte Leistung I_i ergibt sich hieraus zu

$$I_i = \frac{W_i F_i}{F_L} = W_i \frac{(2i-1)}{m_L^2} \quad (2.19)$$

Die absorbierte Leistung folgt aus Gl. (2.12). Für die achsial folgenden Intervalle ergibt sich die eingestrahlte Leistung nach dem in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen For-

malismus.

2.2.8 Der Wärmeleitungskoeffizient

Im später zu beschreibenden Rechenprogramm wird der Einfachheit halber die Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitungskoeffizienten von SF_6 durch die empirische Funktion /25/

$$\lambda = 6.45 \times 10^{-7} T^{0.942} \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (2.20)$$

berücksichtigt, die durch Messungen von S.S. Bakulin /26/ im Druckbereich bis zu ca. 100 mbar gut bestätigt wird.

2.2.9 Die Wandtemperatur

Die Wandtemperatur der Zelle geht nach Gl. (2.4) bzw. (2.8) und (2.11) als additive Größe in die Berechnung ein; sie wurde in den Berechnungen gleich 300 K gesetzt.

2.3 Rechenprogramm

Das Rechenprogramm gestattet eine Zerlegung des Zellenvolumens in maximal je 50 radiale und achsiale Intervalle; die gewählte Anzahl von Intervallen bestimmt im wesentlichen die Rechenzeit. Die beschriebenen Ergebnisse wurden mit 21 radialen ($r = 1.2 \text{ cm}$) und 12 achsialen ($l = 6 \text{ cm}$) Intervallen erzielt, der Laser überstreicht dabei 7 Intervalle ($r_L \approx 0.4 \text{ cm}$). Weitere Eingabe-Größen sind SF_6 -Druck, eingestrahelte Leistung,

Laserprofil (auf 1 W normiert), Laserlinie, sowie ein Abbruchkriterium.

Zunächst werden die Geometrie-Faktoren $K_1(j)$ und $K_2(j)$ berechnet, die nur durch die gewählte Aufteilung der Zelle bestimmt sind. Anschließend werden die für die Berechnung des Extinktionskoeffizienten benötigten Größen abgerufen. Eine Summation über die Laserintensitätsanteile I_i (Gl. 2.19) überprüft die Richtigkeit des eingegebenen Intensitätsprofils.

Ausgehend von einer Starttemperatur von 300 K und der dieser Temperatur und den Eingabedaten entsprechenden Teilchendichte, wird für das erste achsiale Intervall die absorbierte Leistung nach Gl. (2.12) berechnet. Diese Verteilung dient als Startwert für die nun folgende Iteration: Beginnend mit dem innersten Intervall wird in einem einer Intervallschachtelung ähnlichen Verfahren^{*)} Gl. (2.11) von innen nach außen gelöst. Die Dichte wird zunächst konstant gehalten. Im Beitrag der inneren Intervalle ($=S_1(j)$, Gl. (2.11a)) wird die neue Temperaturverteilung, d.h. die im laufenden Iterationsvorgang berechnete Temperatur, im Beitrag der äußeren Intervalle ($S_2(j)$, Gl. (2.11b)) die alte Temperaturverteilung, d.h. die im vorhergehenden Iterationsvorgang berechnete Temperatur, zur Berechnung herangezogen^{**) .}

Für jedes Intervall wird diese Nullstellensuche auf ± 1 K genau ausgeführt. Die Verteilung wird so lange von innen nach außen modifiziert, bis die Summe der Quadrate der

^{*)} Wegen des komplexen Ausdrucks versagen herkömmliche numerische Verfahren der Nullstellensuche.

^{**)} Nach Programmtests liefert diese Methode das gleiche Endergebnis, als würde man für beide Beiträge die Werte des vorausgehenden Iterationsschritts heranziehen; die Konvergenz ist jedoch erheblich verbessert.

Differenzen zwischen zwei aufeinanderfolgenden Iterationen einen vorgegebenen Wert (Abbruchkriterium !) nicht mehr überschreitet. Hat man somit eine befriedigende Temperaturstabilität erreicht, so wird mit dieser Temperaturverteilung die Dichte entsprechend Gl. (2.16b) modifiziert und die Temperatur erneut iteriert, bis das Abbruchkriterium wieder erfüllt ist. Diese "Temperatur-Dichte-Schleife" wird so lange durchlaufen, bis auch die Änderung der Dichte nur noch einen unter dem Abbruchkriterium liegenden Einfluß ausübt.

An dieser Stelle liegt also eine "mathematisch stabile Temperaturverteilung" für das erste achsiale Intervall vor. Mit ihr ergibt sich auch die im ersten Scheibchen in jedem radialen Intervall absorbierte Laserleistung, d.h. die neue Stufenfunktion für die ins zweite achsiale Intervall eingestrahlte Laserleistung. Mit diesen Werten beginnt nun die Iteration im zweiten Intervall, wobei als Startverteilung die Endwerte des vorausgehenden achsialen Intervalls dienen, was die Konvergenz erheblich beschleunigt. Mit dieser Methode wird fortgefahren, bis das letzte achsiale Intervall erreicht ist.

Für jedes achsiale Intervall kann der radiale Verlauf der Temperatur, sowie das Stufenprofil des einfallenden Laserstrahls ausgedruckt werden, so daß sich eine komplette Temperaturbeschreibung ergibt. Integration über das Laserprofil am Ausgang des letzten achsialen Intervalls liefert den berechneten Wert der transmittierten Laserleistung, der mit dem gemessenen zu vergleichen ist.

2.4 Ergebnisse und Diskussion

Einen Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Transmissionswerten für einen SF_6 -Druck von 2.6 mbar gibt Abb. 2.7 (Zellendaten: $l = 6$ cm, $d = 2.4$ cm). Die eingestrahlte Leistung betrug maximal 10 W. Die Übereinstimmung der Transmissionswerte zeigt, daß das Modell ein realistisches Bild gibt, selbst wenn ein absoluter Beweis für die Richtigkeit des errechneten Temperaturprofils damit nicht erbracht ist.

Die berechnete achsiale Temperaturverteilung im Zentralintervall für die Linien P(16), P(22) und P(28) im 10.6μ -Band bei einer absorbierten Leistung von 1 W ist in Abb. 2.8a dargestellt. Der Verlauf weist je nach dem, ob der Extinktionskoeffizient im zu betrachtenden Temperaturbereich fällt (bleaching, P(16)), ein Maximum durchläuft (P(22)) oder ansteigt (anti-bleaching, P(28)), negatives, wechselndes oder positives Krümmungsverhalten auf. Daraus ergibt sich notwendigerweise, daß bei gleicher absorbierten Leistung und evtl. gleicher mittlerer Temperatur im Falle konkaver Krümmung höhere Spitzentemperaturen erreicht werden als im konvexen Fall. Bei der radialen Temperaturverteilung (Abb. 2.8b) findet man keine charakteristischen Unterschiede für die verschiedenen Linien; das bedeutet, daß sich das oben beschriebene Krümmungsverhalten über den Zellenquerschnitt fortsetzt. Dennoch zeigt das Laserprofil Veränderungen auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Extinktion: Während bei den kleineren Wellenzahlen eine Verengung des Gaußprofils errechnet wird, ist bei den größeren schwache Verbreiterung zu erkennen (Abb. 2.8c). Beide Effekte schwächen sich bei höheren Laserleistungen wegen der damit verbundenen größeren Temperaturen ab.

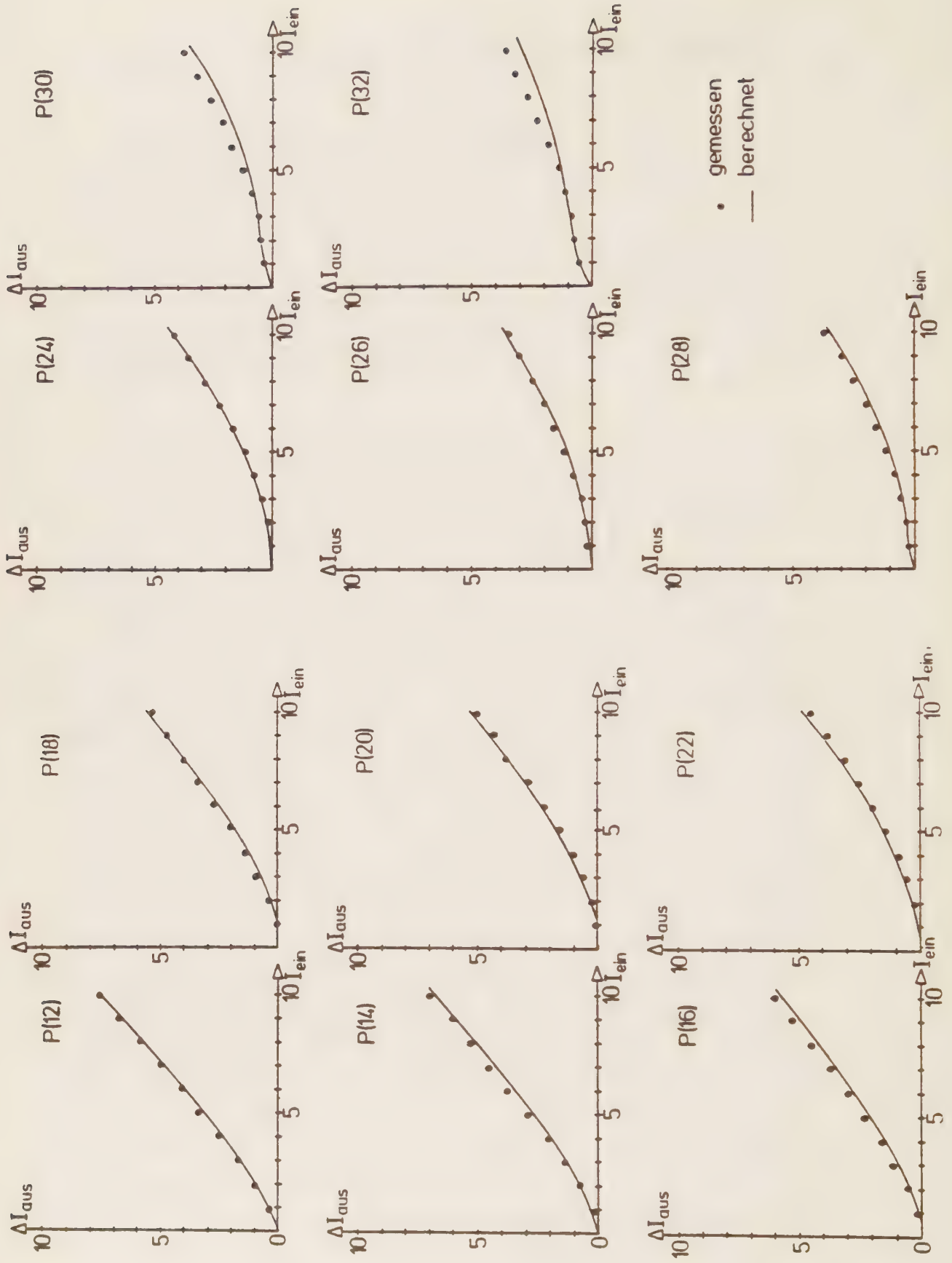


Abb. 2.7: Vergleich von gemessener und berechneter Transmission.

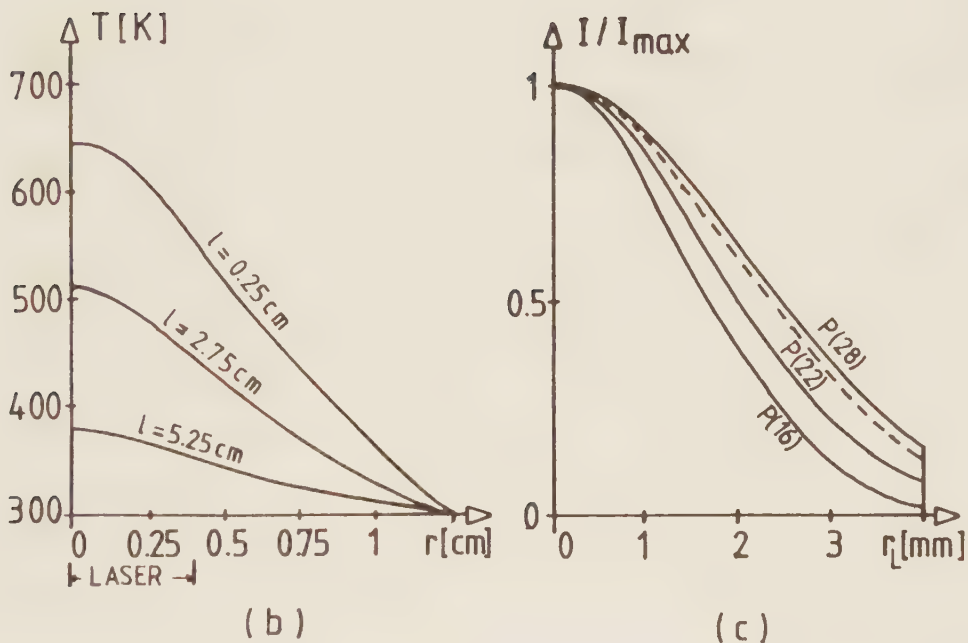
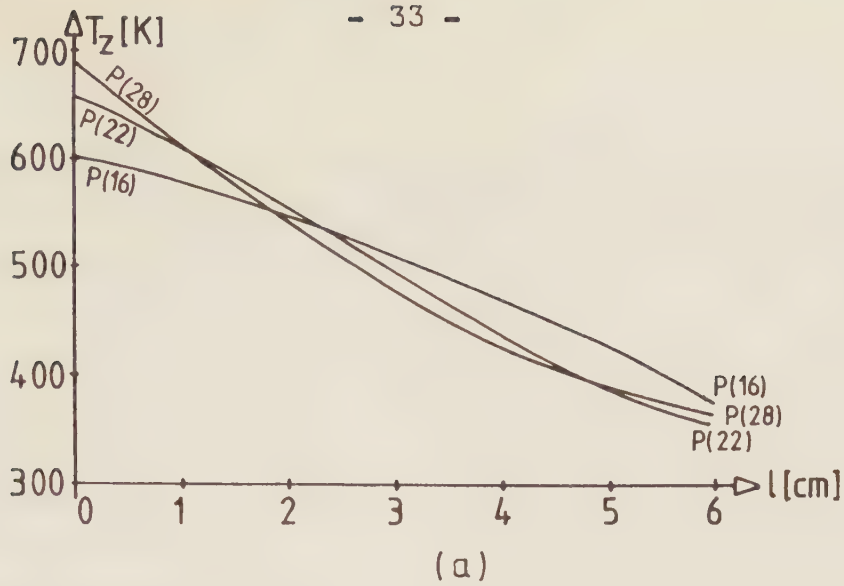


Abb. 2.8a: Achsiale Temperaturverteilung im Zentralintervall für drei verschiedene Laserlinien bei 1 W absorbiertener Laserleistung.

Abb. 2.8b: Radiale Temperaturverteilung bei 1 W absorbiertener Laserleistung.

Abb. 2.8c: Änderung des Laserprofils durch die Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten.

Zur vollständigen Beschreibung der Vorgänge in der Zelle, insbesondere in Fällen, wo SF_6 lediglich als Absorber dient und höhere Gesamtdrucke vorliegen, ist natürlich eine Vernachlässigung der Konvektion und des damit verbundenen konvektiven Wärmetransports nicht mehr zu rechtfertigen. Die Teilchenbewegung wird in Systemen höheren Drucks von großer Bedeutung sein. Berechnungen hierzu wurden inzwischen durchgeführt /27/. Als Extinktionskoeffizient für die verwendete Laserlinie P(28) diente dort allerdings ein temperaturunabhängiger Mittelwert. Die Dichteverteilung wurde nur dort berücksichtigt, wo es zur Entstehung von Auftriebskräften führte ("Boussinesq-Approximation"). Diese Theorie wird in einer anderen Arbeit /28/ um die Berücksichtigung der Kompressibilität des Gases im Wärmequellenterm erweitert. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Realität wird durch Einbringen von Thermoelementen in die Zelle überprüft. Die dadurch bedingten Störungen werden bestmöglich korrigiert. Es stellt sich heraus, daß diese Theorie im Falle niedrigen Gesamtdrucks abweichende Ergebnisse liefert. Dies wird unter anderem mit der Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts bei hohen Temperaturen - entsprechend hohen Laserleistungen - erklärt. Bei niedrigen Leistungen und Gesamtdrucken könnten die oben demonstrierten Einflüsse zum Tragen kommen; sie verwischen sich vermutlich bei höheren Gesamtdrucken auf Grund konvektiven Wärmetransports.

Es wurde gezeigt, daß im mittleren Temperaturbereich (bis ca. 900 K) und bei niedrigen Gesamtdrucken die Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten mit ins Kalkül gezogen werden sollte. Die Wahl der Laserlinie kann - selbst bei gleicher absorbierten Leistung - für das entstehende axiale Temperaturprofil von Bedeutung sein. Da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

ebenfalls temperaturabhängig sind, erscheint eine Beeinflussung des Reaktionsverlaufs durch die Wahl der Anregungslinie denkbar.

3 Der Aufbau eines Meßsystems zur Verfolgung cw-Laser-induzierter Reaktionen

Die Kenntnis von Zwischenprodukten, die bei cw-Laser-induzierten Reaktionen auftreten, kann zu wertvollen Hinweisen auf den Reaktionsmechanismus dieser Reaktionen führen und somit zu einem besseren Verständnis der Vorgänge in laserbestrahlten Gasgemischen beitragen. Ohne umfangreiche Detailkenntnis erscheint der gezielte Einsatz des Lasers zur chemischen Synthese wegen der Vielzahl der frei wählbaren Parameter nahezu unmöglich. Bei dem zu beschreibenden Experiment sollten die auftretenden Zwischenprodukte massenspektrometrisch ermittelt werden. Die Probe war dabei - im Gegensatz zu den meisten kinetischen Messungen - aus einem stehenden System in größtmöglicher Nähe des Laserstrahls zu entnehmen; dadurch sollte maximale Ähnlichkeit mit den bisher in zylindrischen Glaszellen durchgeführten Experimenten /9,14,15,16,20/ erreicht werden.

3.1 Allgemeines zum Aufbau der Molekularstrahlapparatur

Der erste Versuch, chemische Reaktionen durch direkte Kopplung eines Reaktionsgefäßes an ein Massenspektrometer zu untersuchen, geht auf G.C. Eltenton /29/ zurück: Er studierte mit seiner Apparatur den thermischen Zerfall und die Verbrennung niedriger Kohlenwasserstoffe. Dabei gelang ihm der Nachweis verschiedener Radikale. Die Bestrebungen, reaktive Teilchen bei Flammenreaktionen zu beobachten, führten zu einer raschen Entwicklung der Molekularstrahltechnik in Verbindung mit massenspektrometrischem Nachweisgerät. S.N. Foner und

R.L. Hudson /30/ untersuchten Anfang der Fünfziger-Jahre mit Hilfe dieser Technik Wasserstoff/Sauerstoff- und Methan/Sauerstoff - Flammen. Pioniere der Methode sind neben vielen anderen auch T.A. Milne und F.T. Green /31,32/, sowie K.H. Homann und H.G. Wagner /33/, deren Arbeiten wertvolle Hinweise bei der Vorbereitung der nachstehend beschriebenen Apparatur gaben. Die Kombination von Molekularstrahl-Apparatur mit einer Laser-Reaktionszelle wurde von J.W. Hastie /34/ zur Untersuchung der Reaktion in einem CO_2 -Laser-bestrahlten BCl_3/D_2 - Gemisch herangezogen.

Beim Aufbau einer geeigneten Molekularstrahl-Apparatur muß dafür Sorge getragen werden, daß die Dichte außerhalb des Molekularstrahls so gering wie möglich gehalten wird, damit nicht

- a) durch elastische Stöße die Intensität des Strahles zu sehr abgeschwächt wird
- b) durch reaktive Stöße die Zusammensetzung des Strahles zu sehr verändert wird und
- c) in der Nachweiskammer die Restgasteilchen die Strahlteilchen überwiegen.

Im wesentlichen besteht die Molekularstrahl-Apparatur aus einer kleinen Öffnung, durch die aus der Reaktionszone kontinuierlich Proben entnommen werden. Mit Hilfe einer oder mehrerer Schäldüsen, die entsprechend viele Kammern miteinander verbinden, wird die Kernzone des aus dem Reaktionsgefäß ausströmenden Gemisches ausgeblendet. Dieser Teilchenstrom gelangt bis in die Nachweiskammer; die Partikel, die nicht in die Düsenöffnung treffen, werden an den Schäldüsen reflektiert und durch Pumpen

abgesaugt. Die Strahlteilchen bewegen sich also geradlinig und praktisch ohne Stöße mit dem Restgas und der Wand in die Analysatorkammer, in der sich das Nachweisgerät - im vorliegenden Fall also ein Massenspektrometer - befindet. Den schematischen Aufbau einer solchen Apparatur gibt Abb. 3.1.

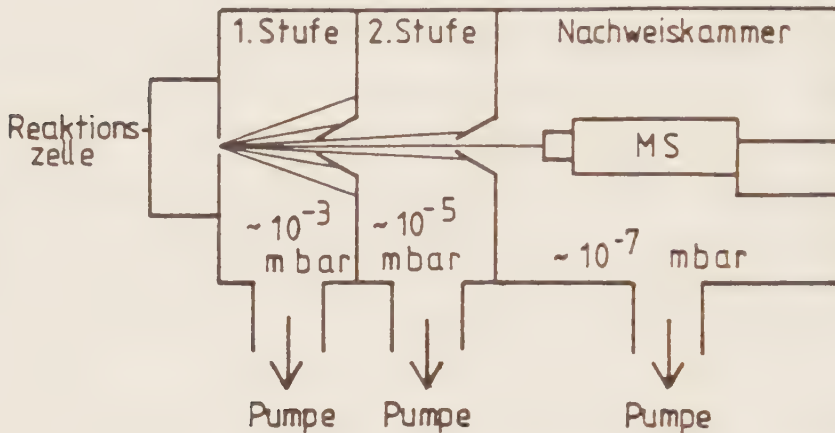


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau einer Molekularstrahlapparatur zur Untersuchung von Reaktionen.

Das Reaktionsgefäß stellt dem Experiment entsprechend ein Thermolyse-Rohr bei der Untersuchung thermischer Zersetzung oder einen Brenner bei der Analyse von Flammenreaktionen dar. Zur Untersuchung von Reaktionen, welche unter Wechselwirkung eines Gases mit einem Laserstrahl stattfinden, wird als Reaktionsraum eine Bestrahlungszelle eingebaut, die zu analysierenden Gasproben werden direkt der Bestrahlungszone entnommen.

3.2 Die Entnahme der Teilchen aus dem Reaktionsgefäß

Um ein Bild über das Schicksal der Teilchen auf dem Weg vom Bestrahlungsraum zur Ionenquelle zu geben, wird in dem folgenden Abschnitt versucht, mittels der Theorie von Molekularstrahlen, insbesondere die Anzahl der Stöße abzuschätzen, die ein Teilchen nach Verlassen des Reaktionsraumes erleidet.

3.2.1 Strömungsgebiete und Knudsenzahl

Beim Ausströmen eines Gases aus einer Öffnung in eine Zone erheblich niedrigeren Drucks sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden. Die Trennung der beiden Fälle wird nach einer in der Strömungslehre wichtigen Größe, der Knudsenzahl Kn , getroffen. Sie ergibt sich aus dem Quotienten der mittleren freien Weglänge Λ_Q im Vorratsgefäß und (bei kreisförmiger Öffnung) dem Durchmesser d_0 der Ausströmöffnung

$$Kn = \Lambda_Q / d_0 = \left(\sqrt{2} \ n_Q \ \sigma \ d_0 \right)^{-1} \quad (3.1)$$

Im zweiten Teil der Definitionsgleichung (3.1) bedeuten n_Q die Dichte in der Quelle und σ den Stoßquerschnitt der Teilchen im Reaktionsraum.

Ist die freie Weglänge im Vorratsgefäß groß im Vergleich zum Düsendurchmesser, d.h. $Kn \gg 1$, so spricht man von effusiver Strömung. Hierbei tritt praktisch keine Wechselwirkung der ausströmenden Teilchen untereinander auf; sie bewahren ihre thermodynamischen Eigenschaften und ihre Identität (abgesehen von der Möglichkeit monomolekularen Zerfalls) bis ins Nachweisgerät. Der andere

Grenzfall, also das Vorliegen von $Kn \ll 1$, wird als hydrodynamische Strömung bezeichnet. Das Schicksal der ausströmenden Teilchen wird hierbei durch Stöße der Gas-
teilchen untereinander bestimmt.

3.2.2 Effusive Strömung ($Kn \gg 1$)

Bei effusiver Strömung gelangen die Teilchen, wie oben festgestellt, ohne Wechselwirkung untereinander aus der Quelle in die erste hochevakuierte Stufe des Vakuum-
systems. Art und thermodynamische Eigenschaften der Teilchen sind mit den Verhältnissen im Vorratsgefäß iden-
tisch; insbesondere bleibt die Temperatur und damit die Geschwindigkeitsverteilung bei der Translation erhalten. Für die Anzahl dN der Teilchen, die mit einer Geschwin-
digkeit zwischen v und $v + dv$ pro Zeiteinheit in ein Raumwinkelement $d\Omega = \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$ austreten, erhält man nach einfachen geometrischen Überlegungen

$$dN = n_Q \, v \, f(v) \, A_0 \, \cos \vartheta \, d\Omega \, dv \quad (3.2)$$

Hierbei steht $A_0 = \frac{1}{4} \pi d_0^2$ für den Querschnitt der Aus-
trittsöffnung, n_Q für die Teilchendichte im Vorratsge-
fäß, sowie $f(v) = v^2 \left(m / (2\pi \cdot kT) \right)^{3/2} \exp \{ - mv^2 / (2kT) \}$
für die Maxwell-Boltzmann-Funktion bei isotroper Ge-
schwindigkeitsverteilung. Die Gesamtzahl N der pro Zeit-
einheit aus der Quelle ausströmenden Teilchen ergibt sich
durch Integration über eine Halbkugel und über alle Ge-
schwindigkeiten.

$$N = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} n_Q \, v \, f(v) \, A_0 \, \cos \vartheta \, d\Omega \, dv = \frac{1}{4} n_Q A_0 \bar{v} \left[\frac{\text{Teilchen}}{\text{sec}} \right] \quad (3.3)$$

wobei $\bar{v} = \sqrt{\frac{8 k T_Q}{m \pi}}$ der mittleren thermischen Geschwindigkeit in der Quelle entspricht. Maximalen Teilchenfluß erhält man in Vorwärtsrichtung, d.h. $\vartheta = 0$, wo auch der Detektor angebracht ist. Man berechnet den Teilchenfluß für große Abstände x ($\arctan(R/x) \approx \sin(R/x) \approx R/x$) analog zu (3.3)

$$I(x) \approx \frac{1}{R^2 \pi} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{R/x} n_Q v f(v) A_0 \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dv =$$

$$= \frac{1}{4 \pi R^2} n_Q A_0 \bar{v} \sin^2 \left(\frac{R}{x} \right) \approx \frac{1}{4 \pi} n_Q A_0 \bar{v} x^{-2} \left[\frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2 \text{sec}} \right]$$

(3.4a)

Ersetzt man die Quellenöffnung A_0 durch $\frac{1}{4} \pi d_0^2$, so ergibt sich

$$I(x) = \frac{1}{16} n_Q \bar{v} \left(\frac{d_0}{x} \right)^2 \quad (3.4b)$$

Diese Beziehung liefert beispielsweise den Fluß in die im Abstand x_D (in Vorwärtsrichtung, $\vartheta = 0$) von der Austrittsöffnung angeordneten Ionenquelle eines Massenspektrometers.

Bei einer Erhöhung des Gasdrucks in der Quellenkammer kann die Bedingung für effusive Strömung nur durch gleichzeitiges Verringern des Durchmessers der Ausströmöffnung (s. Gl. (3.1)) aufrecht erhalten werden^{*)}. Nach Gl. (3.4b) bedeutet dies jedoch, daß trotz Erhöhung des Quelldrucks der Fluß im Nachweisgerät proportional n_Q^{-1} abnimmt. Unter Beibehaltung effusiver Strömung müßte also bei Druckerhöhung erheblicher Intensitätsverlust in Kauf

^{*)} Aus Gl. 3.1 ergibt sich für ein ideales Gas bei einer Temperatur $T_Q = 300$ K unter Annahme eines Stoßquerschnitts von 10^{-14} cm^2 zur Aufrechterhaltung effusiver Strömung ($Kn \ll 1$) als Beziehung zwischen Druck p_Q und Öffnungsdurchmesser d_0 :

$$p_Q d_0 \ll 2.9 \times 10^{-2} [\text{mbar mm}]$$

genommen werden, der einen Nachweis unmöglich macht. Muß - wie im vorliegenden Experiment - im Vorrats- bzw. Bestrahlungsgefäß ein Mindestdruck von mehreren Millibar vorliegen, so ist man gezwungen, das Gebiet effusiver Strömung zu verlassen.

3.2.3 Hydrodynamische Strömung ($Kn \ll 1$)

Ist die freie Weglänge im Vorratsgefäß klein im Vergleich mit dem Durchmesser der Ausströmöffnung, d.h. $Kn \ll 1$, so liegt hydrodynamische Strömung vor. Das Verhalten der Teilchen in diesen frei expandierenden Gasstrahlen wurde 1948 von P.L. Owen und C.K. Thornhill /35/ berechnet und untersucht. Der Vorteil großer Intensität in Überschall-Molekularstrahlen aus Quellen mit Knudsenzahlen kleiner als eins wurde 1951 von A. Kantrowitz und J. Grey /36/ erkannt und von G.B. Kistiakowsky und W.P. Schlichter /37/ experimentell bestätigt. Diese Art einer Molekularstrahlquelle fand in den folgenden Jahren reges Interesse und wurde in zahlreichen Arbeiten untersucht und beschrieben /39-44/. Während bei effusiver Strömung keinerlei Wechselwirkung der ausströmenden Teilchen untereinander stattfindet, wird die hydrodynamische Strömung gerade durch Gasstöße unmittelbar an der Ausströmöffnung bestimmt. Identität und thermodynamische Eigenschaften entsprechen also nicht mehr unbedingt den Verhältnissen in der Quelle. Die wichtigsten Beziehungen zwischen den Größen vor und nach der Expansion müssen daher abgeleitet werden, um ein Bild zu erhalten, ob und in wie weit das Massenspektrum noch Auskunft über die Zusammensetzung des Gasgemisches in der Bestrahlungszelle geben kann. Das Gas soll hierbei als Kontinuum betrachtet werden, so daß die makroskopischen Eigenschaften der

Strömung aus einigen Grundgleichungen der Hydrodynamik hergeleitet werden können /45/. Das ideale Gasgesetz behält dabei seine Gültigkeit.

Der erste Teil (Abschnitt 3.2.3.1) und einige grundsätzliche Überlegungen im zweiten Teil (Abschnitt 3.2.3.2) folgen im wesentlichen Lit. /45/, einer übersichtlichen theoretischen Darstellung von W.L. Fite. Eine Modifikation ergibt sich im zweiten Teil durch die Einführung empirischer Formeln für die Ortsabhängigkeit der Machzahl /41,49/ und die Berücksichtigung einer Stoßeffektivität /55/ bei der Abschätzung der Anzahl der Stöße, die ein Teilchen auf seinem Weg ins Massenspektrometer erleidet.

3.2.3.1 Die Dynamik des Expansionsvorganges (nach /45/)

Als Ausgangspunkt für die folgenden Berechnungen dient die Bewegungsgleichung für ein hydrodynamisches Medium, die Euler'sche Gleichung /46/:

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \text{ grad}) \vec{u} = - \frac{1}{\rho} \text{ grad } p \quad (3.5)$$

Hierbei stehen ρ für die Dichte, $\vec{u}$ für die makroskopische Teilchengeschwindigkeit und p für den Druck in der Strömung. Unter Annahme stationärer Strömung fallen die partiellen Ableitungen nach der Zeit weg und obige Gleichung vereinfacht sich zu

$$(\vec{u} \text{ grad}) \vec{u} = - \frac{1}{nm} \text{ grad } p \quad (3.6)$$

wobei $\rho = nm$ verwendet wurde (n = Teilchendichte, m = Molekularmasse). Gilt das ideale Gasgesetz $p = nkT$ und

schließt man Wärmeaustausch mit der Umgebung aus, so daß die Adiabaten-Gleichung $(p/p') = (n/n')^{\kappa}$ gültig ist, so kann unter Zuhilfenahme der aus der Feldtheorie bekannten Beziehung $(\vec{a} \cdot \vec{\nabla}) \vec{a} = \frac{1}{2} \vec{\nabla} (\vec{a}^2) - \vec{a} \times (\vec{\nabla} \times \vec{a})$ Gl. (3.6) für wirbelfreie Felder ($\text{rot } \vec{a} = 0$) in

$$\frac{1}{2} n m \text{ grad } \vec{u}^2 + \frac{p}{n^{\kappa}} \text{ grad } n^{\kappa} = 0 \quad (3.7)$$

umgeformt werden. Aus der Überlegung $A^{\alpha} \cdot \text{grad } A^{\beta} = \beta A^{\alpha+\beta-1} \text{ grad } A = \frac{\beta}{\alpha+\beta} \text{ grad } A^{\alpha+\beta}$ erhält man schließlich

$$n \left[\text{grad} \left(\frac{1}{2} m u^2 \right) + \frac{p}{n^{\kappa}} \frac{\kappa}{\kappa-1} \text{grad } n^{\kappa-1} \right] = 0 \quad (3.8)$$

Anwendung von idealem Gasgesetz und Adiabaten-Gleichung führen zu

$$\frac{1}{2} m u^2 + \frac{\kappa}{\kappa-1} kT = \text{const.} \quad (3.9)$$

Mit den bekannten Beziehungen $\kappa = c_p/c_v$ und $c_p = c_v + k$ und der Anfangsbedingung $T = T_Q$ für $\vec{u} = \vec{0}$ (T_Q = Temperatur im Vorratsgefäß) läßt sich die wichtige Beziehung

$$\frac{1}{2} m u^2 + c_p T = c_p T_Q \quad (3.10)$$

aufstellen; bei der Ausbreitung des Gases in ein Vakuum ist also die gewonnene kinetische Energie gleich der Abnahme der Enthalpie des Gases.

Beim Ausströmen eines Gases in ein evakuiertes Gefäß durch eine Düse, wird an der engsten Stelle der Düse als Strömungsgeschwindigkeit die lokale Schallgeschwindigkeit angenommen /47/. Das Verhalten einer dünnwandigen Öffnung ist dem einer konvergenten Düse ähnlich /41/. Es erscheint also sinnvoll, in der Ebene der Austrittsöff-

nung lokale Schallgeschwindigkeit anzunehmen. Durch Einführen der Machzahl M , dem Verhältnis von lokaler Schallgeschwindigkeit $c = \sqrt{\kappa kT/m}$ und der Ausbreitungsgeschwindigkeit u :

$$M = \frac{u}{c} = \left(\frac{mu^2}{\kappa kT} \right)^{1/2} \quad (3.11)$$

können viele Beziehungen vereinfacht werden. Einen Zusammenhang zwischen lokaler Machzahl und Temperatur kann man aus den Gl. (3.10) und (3.11) erhalten:

$$T = \frac{T_Q}{1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2} \quad (3.12)$$

Hieraus können mit den oben beschriebenen Annahmen über die Geschwindigkeit an der Ausströmöffnung ($M = 1$) die dort herrschenden Bedingungen ermittelt werden (Index o)

$$T_o = \frac{2T_Q}{\kappa+1}, \quad p_o = p_Q \left(\frac{2}{\kappa+1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}, \quad n_o = n_Q \left(\frac{2}{\kappa+1} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \quad (3.13)$$

Die Austrittsgeschwindigkeit u_o , d.h. also die lokale Schallgeschwindigkeit c_o an der Öffnung ist

$$u_o = c_o = \left(\frac{\kappa kT_o}{m} \right)^{1/2} = \left(\frac{2kT_Q}{m} \frac{\kappa}{\kappa+1} \right)^{1/2} \quad (3.14)$$

Dieser Geschwindigkeit ist die Maxwell-Boltzmann-Verteilung für die Temperatur T_o überlagert. Die weitere Beschleunigung geschieht, wie aus Gl. (3.10) hervorgeht, unter Abkühlung (ideales Gas!); d.h. die Teilchengeschwindigkeit u wird größer als die lokale Schallgeschwindigkeit c - also $M > 1$ - auf Kosten der Temperatur T . Dies hat zur Folge, daß die Verteilung der thermischen Geschwindigkeit enger wird, d.h. das der Ausbreitungsgeschwindigkeit u überlagerte Geschwindigkeitsprofil wird schärfer (siehe Abb. 3.2 nach /39/).

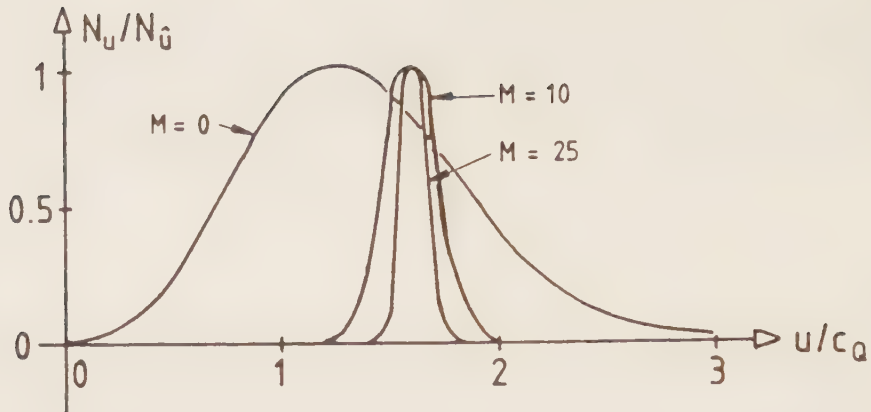


Abb. 3.2: Geschwindigkeitsprofil für verschiedene Machzahlen (nach /39/).

3.2.3.2 Abschätzen der Anzahl der Stöße beim Expansionsvorgang

Für das vorliegende Experiment von besonderer Wichtigkeit ist die Kenntnis der Stoßzahl der Teilchen nach dem Verlassen des Reaktionsraumes, also hinter der Ausströmöffnung. Um hierüber eine Abschätzung durchführen zu können, muß der Verlauf von Dichte und Temperatur als Funktion des Abstandes von der Öffnung bekannt sein: Die Zahl der Stöße pro Zeiteinheit, dz/dt , der Strahlteilchen untereinander ist gegeben durch

$$\frac{dz}{dt} = \frac{\bar{v}}{\lambda} = \sqrt{2} \quad n \quad \bar{\sigma} \quad \bar{v} \quad (3.15)$$

wobei n die Teilchendichte ist, $\bar{\sigma}$ der mittlere Stoßquerschnitt und $\bar{v}$ die mittlere thermische Geschwindigkeit

keit. Die Gesamtzahl Z der Stöße erhält man durch Integration über die Zeit

$$Z = \int \frac{dz}{dt} dt = \int \sqrt{2} \ n \ \bar{\sigma} \ \bar{v} \ dt \quad (3.16)$$

3.2.3.2.1 Die Machzahl als Funktion des Abstandes von der Düse

Mit Hilfe der Überlegungen $dx = u(x) dt$ und $\frac{\bar{v}}{u} = \sqrt{\frac{8}{\pi \kappa}} / M$ wandelt man (3.16) in

$$Z = \sqrt{\frac{8}{\pi \kappa}} \int \frac{n(x) \bar{\sigma}}{M(x)} dx \quad (3.17)$$

um /45/. Die Lösung des Integrals (3.17) erfordert eine Information über die Ortsabhängigkeit von Dichte und Machzahl, wobei wegen (3.12) und der Zustandsgleichung die Kenntnis der Machzahl ausreicht. Eine empirische Gleichung für das Verhalten der Machzahl M auf der Öffnungsnormale im Abstand x von der Ebene der Austrittsöffnung wurde von H. Ashkenas und T.S. Sherman /41/ gegeben:

$$M(x) = A \left(\frac{x-x_0}{d_0} \right)^{\kappa-1} - \frac{1}{2} \left(\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \right) \left/ \left[A \left(\frac{x-x_0}{d_0} \right)^{\kappa-1} \right] \right. \quad (3.18)$$

Die Parameter A und x_0 sind abhängig von κ und sind aus Tabelle (3.1) ersichtlich; sie wurden teils aus Messungen, teils aus theoretischen Berechnungen gewonnen. d_0 ist der Öffnungsdurchmesser. Formel (3.18) kann jedoch nur bei Abständen $x/d_0 > 3$ angewendet werden. Da Dichte und Temperatur und damit auch die Stoßhäufigkeit mit dem Abstand von der Austrittsöffnung rasch abnehmen, ist gerade die Berücksichtigung der Verhältnisse in Düsen-nähe von Bedeutung.

κ	x_0/d_0	A
1.67	0.075	3.26
1.40	0.40	3.65
1.30	0.70	3.90
$1.2857 = 9/7$	0.85	3.96
1.20	1.00	4.29
1.10	1.60	5.25
1.05	1.80	6.44

Tabelle 3.1: Konstanten für Gl. (3.18) nach /41/ und /48/.

E.L. Knuth /49/ gibt für das Temperaturverhalten in unmittelbarer Düsen­nähe die Differentialgleichung

$$\frac{d \ln T}{d(x/d_0)} \approx - \frac{4(\kappa - 1)}{\kappa + 1} \quad (3.19)$$

an. Integration von Gl. (3.19) unter Verwendung der Randbedingung (3.13) liefert

$$T = \frac{2T_0}{\kappa + 1} \exp \left\{ - \frac{4(\kappa - 1)}{\kappa + 1} \frac{x}{d_0} \right\} \quad (3.20)$$

Nach (3.12) errechnet man den Verlauf der Machzahl in Düsen­nähe zu

$$M(x) = \left[\frac{\kappa + 1}{\kappa - 1} \exp \left\{ \frac{4(\kappa - 1)}{\kappa + 1} \frac{x}{d_0} \right\} - \frac{2}{\kappa - 1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.21)$$

An dieser Stelle ist also eine Beschreibung der Ausbreitung in unmittelbarer Düsen­nähe und für größeren Abstand von der Öffnung gegeben. Einem Vorschlag von E.L. Knuth und W.S. Young /50/ folgend, soll der von den Gl. (3.18) und (3.21) nicht erfaßte Bereich durch eine Funktion beschrieben werden, die die beiden vorliegenden Funktionen für $0.3 \leq x/d_0 \leq 3$ stetig differenzierbar miteinander verbindet. Als Zwischenfunktion dient in dieser Arbeit eine interpolierende kubische Spline-Funktion /51/, die in einem hierfür geschriebenen BASIC-Rechenprogramm am Computer erstellt wird. Um eine Berechnung dieser Funktion für beliebige Werte von κ zu ermöglichen, wird aus den in Tabelle (3.1) gegebenen Werten für die Parameter x_0/d_0 und A in Gl. (3.18) eine approximierende Spline-Funktion dritten Grades berechnet /52-54/, aus der die Zwischenwerte der Parameter entnommen werden können. Verlauf der Näherungskurven, sowie die Werte der so berechneten Koeffizienten der Spline-Funktion sind in Abbildung (3.3) bzw. Tabelle (3.2) aufgezeigt.

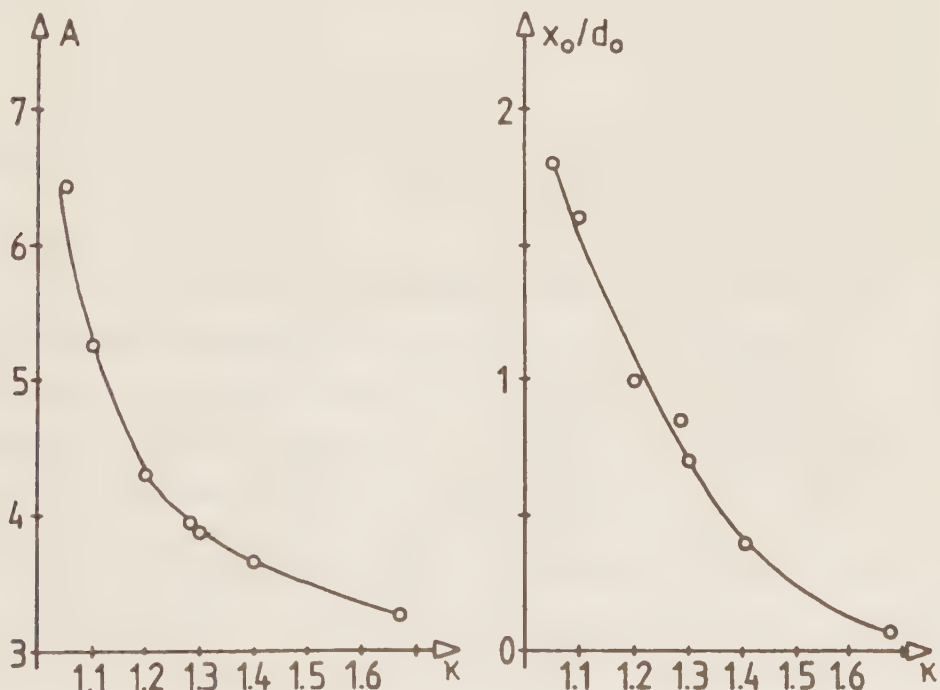


Abb. 3.3: Verlauf der Spline-Funktion zur Beschreibung von A bzw. x_0/d_0 als Funktion von κ .

	a_3	a_2	a_1	a_0	$x_k \leq x < x_{k+1}$	
A	414.757	0	-19.184	6.278	1.05	1.1
	-88.413	62.214	-16.073	5.370	1.1	1.2
	-127.928	35.690	- 6.279	4.297	1.2	1.2857
	2.034	2.799	- 2.864	3.940	1.2857	1.3
	3.929	2.886	- 2.814	3.900	1.3	1.4
	-5.081	4.065	- 2.191	3.561	1.4	1.6667
x_0/d_0	4.747	0	- 4.775	1.772	1.05	1.1
	19.000	0.712	- 4.739	1.534	1.1	1.2
	-28.756	6.412	- 4.072	1.086	1.2	1.2857
	43.619	-0.981	- 3.292	0.766	1.2857	1.3
	21.983	0.890	- 3.410	0.719	1.3	1.4
	-9.355	7.485	- 2.584	0.409	1.4	1.667

Tabelle 3.2: Koeffizienten zur Darstellung von A und x_0/d_0 als approximierende Spline-Funktion

$$F(x) = a_3(x-x_k)^3 + a_2(x-x_k)^2 + a_1(x-x_k) + a_0$$

Die Berechnung der Spline-Funktion für $M(x)$ im Bereich $0.3 \leq x/d_0 \leq 3$ geschieht dann folgendermaßen:

Aus jeweils sieben, aus den Gl. (3.18) - für $x/d_0 \geq 3$ - und (3.21) - für $x/d_0 \leq 0.3$ - berechneten Stützstellen wird eine interpolierende Spline-Funktion im Bereich $0 \leq x/d_0 \leq 6$ berechnet; das Polynom, das den Bereich $0.3 \leq x/d_0 \leq 3$ beschreibt, wird herausgegriffen, gespeichert und für weitere Berechnungen in diesem Bereich verwendet. Das Ergebnis dieser Interpolation ist für $x = 1.4$ im Bereich $0 \leq x/d_0 \leq 10$ in Abbildung (3.4) wiedergegeben.

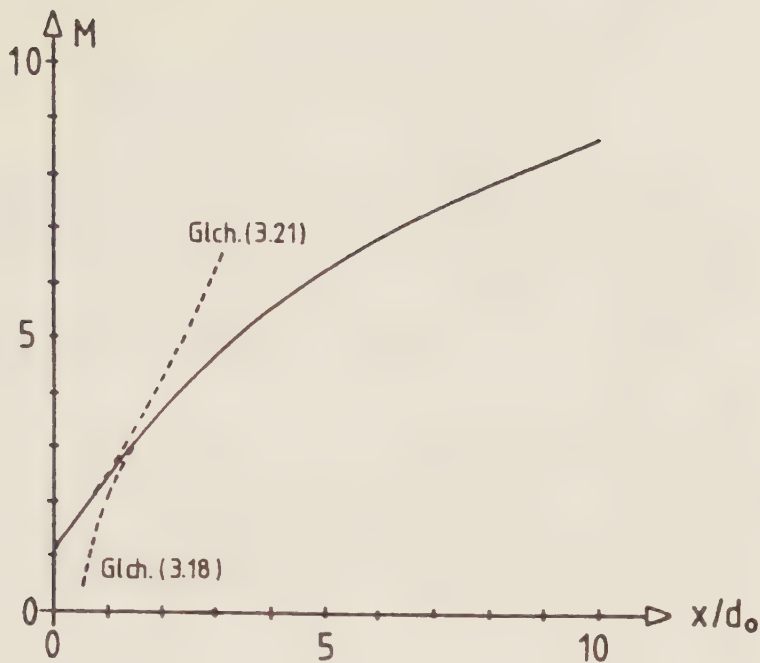


Abb. 3.4: Verlauf der Machzahl für $\kappa = 1.4$; im Bereich $0.3 \leq x/d_0 \leq 3$ wird dabei eine interpolierende Spline-Funktion verwendet.

3.2.3.2.2 Der "Freeze-in-Punkt"

Mit steigendem Abstand fallen Temperatur (Abb. (3.5)) und Dichte im Strahl rasch ab; eine Folge hiervon ist ein Absinken der Stoßwahrscheinlichkeit. Bei stark verminderter Stoßhäufigkeit ist jedoch die Voraussetzung für hydrodynamische Strömung nicht mehr gegeben: Die Teilchen haben untereinander keine Wechselwirkung mehr; die Anzahl der bis dorthin erlittenen Stöße entspricht der gesuchten Gesamtstoßzahl. Der Übergang von Kontinuumsströmung zu freier molekularer Strömung erfolgt natürlich nicht plötzlich; die Definition

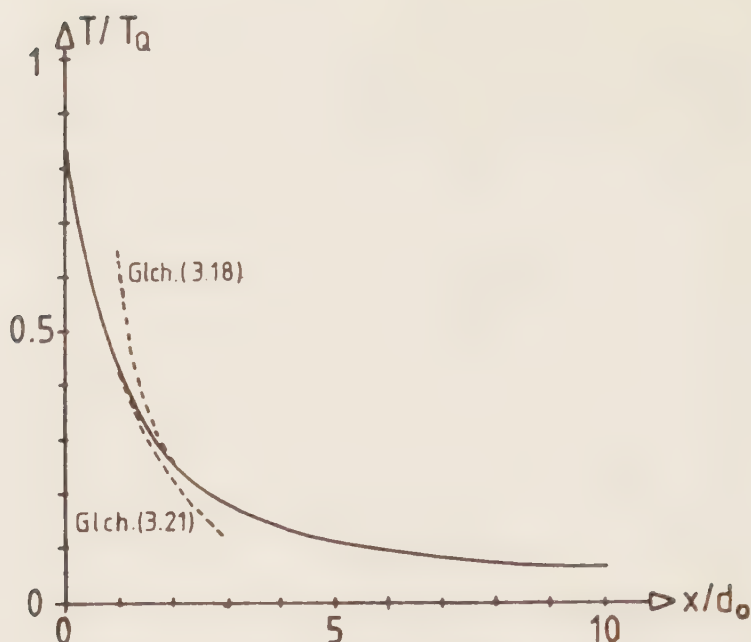


Abb. 3.5: Berechneter Temperaturverlauf für $\kappa = 1.4$.

eines exakten Übergangspunktes ist daher eigentlich nicht möglich. Dennoch sind für die Berechnung von Strahlintensität in der Ionenquelle und evtl. auch für die Interpretation der Ergebnisse Kenntnisse über den Zustand der Teilchen im molekularen Strömungsgebiet wünschenswert. Man wählt daher einen Übergangspunkt, den sog. "Freeze-in-Punkt", ab dem eine Zustandsänderung durch Kontakt mit anderen Teilchen unwahrscheinlich ist. Die für diesen Freeze-in-Punkt im Abstand x^* von der Düse im Folgenden abgeschätzten Werte können also als Endwert betrachtet werden.

Für große Abstände von der Austrittsöffnung, also für $d_0 \ll x < x^*$ kann Gl. (3.18) vereinfacht werden zu

$$\tilde{M} = A \left(\frac{x}{d_0} \right)^{\kappa-1} \quad (3.22)$$

Aus Gl. (3.12) folgt hiermit für den Temperaturver-

lauf

$$\tilde{T}/T_Q = \left[\frac{\kappa-1}{2} A^2 \left(\frac{x}{d_0} \right)^{2(\kappa-1)} \right]^{-1} \quad (3.23)$$

Die Ortsabhängigkeit der Dichte erhält man aus der Adiabaten-Gleichung

$$\tilde{n}/n_Q = \left(\frac{\kappa-1}{2} A^2 \right)^{-\frac{1}{\kappa-1}} \left(\frac{x}{d_0} \right)^{-2} \quad (3.24)$$

Für große Abstände gilt also $n(x) \sim x^{-2}$, d.h. die Ausbreitung erfolgt nahe der Öffnungsnormalen nahezu geradlinig; der Unterschied zur effusiven Strömung liegt in der der ungerichteten Boltzmann-Verteilung überlagerten gerichteten Geschwindigkeitskomponenten, sowie der erniedrigten Temperatur.

Der Ort des Einfrierens x^* sei nun dadurch gekennzeichnet, daß 86% (entspricht $1-1/e^2$) aller Teilchen unter Verwendung des obigen Modells keine Stöße mehr erleiden, welche ihren Zustand beeinflussen. Da die Zustandsänderung, also beispielsweise der Austausch von Energie, bei einem Stoß zwischen zwei Teilchen in der Regel nicht vollständig ist /55/, empfiehlt es sich, die Stoßeffektivität $\epsilon \lesssim 1$ einzuführen, die den gaskinetischen Stoßquerschnitt auf den effektiven Stoßquerschnitt reduziert. Für die Bestimmung von x^* erhält man also aus Gl. (3.17)

$$\sqrt{\frac{8}{\pi \kappa}} \int_{x^*}^{\infty} \frac{n(x) \epsilon \bar{g}}{M(x)} dx = 1/e^2 \quad (3.25)$$

Setzt man statt der exakten Funktionen $n(x)$ und $M(x)$ die Vereinfachungen für große Abstände, $\tilde{n}(x)$ und $\tilde{M}(x)$ aus den Gl. (3.22) und (3.24) ein, so ergibt sich

$$e^{-2} = n_Q \epsilon \bar{g} \sqrt{\frac{8}{\pi \kappa}} \left(\frac{2}{\kappa-1}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}} A^{\frac{1+\kappa}{1-\kappa}} \int_{x^*}^{\infty} \left(\frac{x}{d_0}\right)^{-(\kappa+1)} dx \quad (3.26)$$

$$= \epsilon \kappa n^{-1} \sqrt{\frac{4}{\pi \kappa}} \left(\frac{2}{\kappa-1}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}} A^{\frac{1+\kappa}{1-\kappa}} \frac{1}{\kappa} \left(\frac{x^*}{d_0}\right)^{-\kappa}$$

Einfaches Umformen führt auf den Abstand x^* des Freeze-in-Punkts von der Ausströmöffnung:

$$\frac{x^*}{d_0} = \left[e^2 \sqrt{\frac{4}{\pi \kappa^3}} \left(\frac{2}{\kappa-1}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}} A^{\frac{1+\kappa}{1-\kappa}} \frac{\epsilon}{\kappa n} \right]^{\frac{1}{\kappa}} \quad (3.27)$$

Mit Hilfe der bisher abgeleiteten Beziehungen können nun alle interessierenden thermodynamischen Größen berechnet werden. Für die "End-Machzahl" M^* erhält man hiermit

$$M^* = A \left(\frac{x^*}{d_0}\right)^{\kappa-1} = \left(e^2 \sqrt{\frac{4}{\pi \kappa^3}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \left(\frac{2}{\kappa-1}\right)^{\frac{1}{\kappa}} A^{-\frac{1}{\kappa}} \epsilon^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \kappa n^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} \quad (3.28)$$

Wählt man beispielsweise $\kappa = 5/3$ (z.B. Argon), so ergibt sich $M^* = 1.64 \kappa^{0.4} \kappa n_0^{-0.4}$, was einigermaßen mit der von J.B. Anderson und J.B. Fenn /39/ gegebenen Beziehung $M^* = 2.05 \kappa^{0.4} \kappa n_0^{-0.4}$ übereinstimmt.

Die Abweichung kann ihre Ursache darin haben, daß die oben für große Abstände getroffenen Vereinfachungen am Freeze-in-Punkt noch nicht gerechtfertigt sind. Aus diesem Grund wird bei der numerischen Behandlung des Problems Gl. (3.25) modifiziert in

$$\sqrt{\frac{8}{\pi \kappa}} \epsilon \bar{g} \left[\int_{x^*}^{\tilde{x}} \frac{n(x)}{\tilde{M}(x)} dx + \int_{\tilde{x}}^{\infty} \frac{\tilde{n}(x)}{\tilde{M}(x)} dx \right] = 1/e^2 \quad (3.29)$$

wobei $\tilde{x}$ den Abstand von der Austrittsöffnung darstellt, bei dem der Wert des angenäherten Integranden $\tilde{n}(x)/\tilde{M}(x)$

maximal 1% vom exakten Wert $n(x)/M(x)$ abweicht. Unter Anwendung der Gl. (3.22) bis (3.26) findet man als Kriterium für die Bestimmung von x^*

$$\int_{x^*/d_0}^{\tilde{x}/d_0} \frac{n(x/d_0)}{n_Q M(x/d_0)} d(x/d_0) = \frac{Kn}{\epsilon e^2} \sqrt{\frac{\pi \kappa}{4}} - \quad (3.30)$$

$$- \frac{1}{\kappa} \left(\frac{2}{\kappa-1} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} A^{\frac{1+\kappa}{1-\kappa}} \left(\frac{\tilde{x}}{d_0} \right)^{-\kappa}$$

Das Integral auf der linken Seite wird, bei $\tilde{x}/d_0$ beginnend nach der Simpson'schen Regel so lange rückwärts aufsummiert, bis es den Wert der rechten Seite überschreitet; dann ist x^*/d_0 erreicht. Die thermodynamischen Größen an diesem Punkt werden berechnet; sie stellen die Endwerte dar.

3.2.3.2.3 Überprüfung des Formalismus, Ergebnisse und Diskussion

Neben der Darstellung von Machzahl, Temperatur, Dichte und mittlerer Teilchengeschwindigkeit können Stoßwahrscheinlichkeit und Gesamtstoßzahl als Funktion des Abstandes x/d_0 berechnet und ausgeplottet werden (siehe z.B. Abb. 3.4 und 3.5). Die Übereinstimmung mit auf andere Weise genommenen Ergebnissen /48,35/ ist gut.

Als Überprüfung der Methode zur Berechnung des Freeze-in-Punkts werden die von J.B. Anderson und J.B. Fenn /39/ gemessenen Werte von Machzahl und wahrscheinlichster Geschwindigkeit eines Argon-Düsenstrahls ($\kappa = 5/3$) mit den

berechneten in Tabelle (3.3) verglichen. Als Stoßeffektivität dient der in /39/ abgeleitete Wert $\epsilon = 0.25$. Die Übereinstimmung bei den Machzahlen ist gut, bei den wahrscheinlichsten Teilchengeschwindigkeiten zufriedenstellend, wenngleich der Trend in der Geschwindigkeit mit abnehmenden Knudsenzahlen (steigendem Druck bei gleicher Düse) gegenläufig zur Messung erscheint.

Die guten Ergebnisse in Tabelle (3.3) dürfen jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß eine Reihe von Tatsachen nicht berücksichtigt worden sind: Auf Grund verschiedener Relaxationszeiten in Translations-, Vibrations- und Rotationsfreiheitsgraden müßten beim Expansionsvorgang mehratomiger Moleküle verschiedene Temperaturen berücksichtigt werden. Die in obiger Betrachtung gewonnene Temperatur wäre mit der Translationstemperatur gleichzusetzen, durch die die Geschwindigkeitsverteilung im Molekularstrahl bestimmt ist. Für die Temperaturen der anderen Freiheitsgrade kann aber die Reihenfolge $T_Q > T_{vib} > T_{rot} > T_{trans}$ festgelegt werden /42/. Dies bedeutet, daß Vibrations- und Rotationsendzustand bereits vor dem Erreichen des Freeze-in-Punkts obiger Definition vorliegen; für jede Art von Freiheitsgraden wäre ein eigener Freeze-in-Punkt zu definieren, was dann wiederum den Adiabatenexponenten κ ortsabhängig werden ließe. Eingehende Untersuchungen und theoretische Überlegungen zum Auffinden der Endzustände der verschiedenen Freiheitsgrade /49,50,56,57/ zeigen jedoch die Schwierigkeit, geeignete allgemein gültige Kriterien für die Definition des Freeze-in-Punkts für diese Freiheitsgrade zu finden; bereits bei der Definition des Translations-Freeze-in-Punkts war der Vergleich mit gemessenen Werten beim Auffinden eines Kriteriums eine wertvolle Hilfe. Außerdem setzt die Anwendung der hieraus gewonnenen Ergeb-

nisse auf das Experiment die Kenntnis einiger Molekülparameter voraus (z.B. Verlauf zwischenmolekularer Wechselwirkungspotentiale), die für die zu untersuchenden Substanzen nicht bekannt sind. Auch für die Betrachtung des "Freeze-in" von chemischen Reaktionen treten solche Schwierigkeiten auf /46,56,58/. Durch das Vorliegen von Gasgemischen werden die Verhältnisse noch unübersichtlicher; eine Berücksichtigung aller Phänomene in einer einfachen theoretischen Betrachtung erscheint unmöglich. Die befriedigende Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Werten in Tabelle (3.3) ist also auch nicht zuletzt eine Folge der Tatsache, daß die oben angesprochenen Probleme bei einem Edelgas durchweg nicht auftreten. Dennoch können die mit Hilfe einer stark vereinfachten Theorie erzielten Ergebnisse als Richtwerte dienen und wertvolle Informationen geben.

Als für das vorliegende Experiment besonders wichtige Erkenntnis kann angemerkt werden, daß die Zahl der Stöße sogar im Falle eines Drucks von etwa 1000 mbar bei der in der Apparatur verwendeten Düsendröße in der Größenordnung von einigen Hundert liegt^{*)}, die genaue Zahl hängt natürlich wesentlich vom Stoßquerschnitt ab. Da in allen später zu beschreibenden Experimenten der Quellendruck 100 mbar nie überschreitet, ist eine Änderung der Identität der Teilchen beim Expansionsvorgang unwahrscheinlich. Ein Blick auf Lambert-Salter-Plots /10/ zeigt darüberhinaus, daß sich in den meisten Fällen die Schwingungstemperatur der in die Ionenquelle des Massenspektrometers einfallenden Moleküle nicht wesentlich

^{*)} Y.T. Lee gibt in einer nach Abschluß obiger Überlegungen erschienenen Arbeit /59/ die Zahl der Stöße zwischen SF_6 -Molekülen, die aus einem Gefäß von einem Druck von 200 mbar durch eine Düse von 100 μm Durchmesser expandieren mit ca. 40 an.

von der Quelltemperatur unterscheidet. Ein Einfluß des Expansionsvorganges auf das Fragmentierungsmuster im Massenspektrum, wie er bei der Expansion aus Hochdruckzellen beobachtet wurde /57/, ist im vorliegenden Fall also nicht zu erwarten.

3.3 Der Fluß durch den Skimmer und die Eintrittsblende der Ionenquelle

Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben und aus Abb. (3.1) ersichtlich, besteht die Molekularstrahlapparatur aus mehreren Kammern, in denen das Verhältnis der Anzahl von Strahl- zu Untergrundteilchen durch die Wirkung von Schäldüsen und Pumpen sukzessive verbessert wird. Das hier verwendete System besteht aus drei Kammern: Reaktionszelle, Differenzpumpstufe und Nachweiskammer. Nach dem Freeze-in-Punkt wird also nur noch eine Schäldüse, der sog. Skimmer, durchlaufen^{*)}. Die Parameter am Ort des Skimmers ergeben sich aus den Werten am Freeze-in-Punkt, danach ist die Strömung molekular. Die Gleichungen für den Teilchenfluß durch den Skimmer (Φ_S) und die Eintrittsblende des Massenspektrometers (entspricht einer zweiten Blende) Φ_{MS} findet man für effusive Strömung und Düsenstrahlen bei H.M. Parker et.al. /60/. Für Düsenstrahlen gilt

$$\Phi_S = \frac{n_S c_0}{2} \frac{M \left[1 + \operatorname{erf} \sqrt{\frac{\kappa M^2}{2}} \right] + \sqrt{\frac{2}{\pi \kappa}} \exp \left\{ -\frac{\kappa M^2}{2} \right\}}{\sqrt{1 + \frac{(\kappa - 1) M^2}{2}}} \approx \quad (3.31a)$$

^{*)} Dies gilt natürlich nur, wenn der Abstand x_S des Skimmers von der Probenentnahmedüse größer ist als der Abstand x^* des Freeze-in-Punkts. Dies ist bei der verwendeten Apparatur stets der Fall.

$$M > 3 \quad \approx \quad n_S c_0 \quad \frac{M}{\sqrt{1 + \frac{(\kappa-1)}{2} M^2}} \quad (3.31a)$$

$$\Phi_{MS} = \frac{n_S c_0}{2} \frac{A_S}{\pi x_{S-MS}^2} \frac{M \frac{3+\kappa M^2}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \sqrt{\frac{\kappa M^2}{2}} \right]}{\sqrt{1 + \frac{(\kappa-1)}{2} M^2}} +$$

$$\frac{+ \sqrt{\frac{2}{\pi \kappa}} \frac{2+\kappa M^2}{2} \exp \left\{ -\frac{\kappa M^2}{2} \right\}}{\approx} \quad (3.31b)$$

$$M > 3 \quad \approx \quad \frac{n_S c_0}{2} \frac{A_S}{\pi x_{S-MS}^2} \frac{M (3+\kappa M^2)}{\sqrt{1 + \frac{(\kappa-1)}{2} M^2}}$$

(c_0 = Schallgeschwindigkeit an der Absaugöffnung, n_S Dichte an der Skimmeröffnung, x_{S-MS} Abstand zwischen Skimmer und Einlaßblende der Ionenquelle des Massenspektrometers, A_S = Fläche der Skimmeröffnung).

Mit Hilfe der Gl. (3.31a) und (3.31b) kann sowohl die Zahl der durch den Skimmer in die Nachweiskammer, als auch die Zahl der in die Ionenquelle gelangenden Teilchen errechnet werden. Dies ist für den Aufbau der Apparatur (Größe der Düsenöffnungen, Saugvermögen der Pumpen) notwendig.

3.4 Störungen bei Bildung und Ausbreitung des Molekularstrahls

Bei der bisherigen Betrachtung der Bildung und Ausbreitung des Molekularstrahls wurden störende Einflüsse bewußt vernachlässigt: Es wurden nur die Gasstöße be-

trachtet, die zum Entstehen des Überschallstrahls beitragen. Störungen dieser Ausbreitung treten durch Wechselwirkung der Strahlteilchen mit Restgasteilchen oder mit der Wand auf. Beide Störungen können zum Auftreten von Stoßwellen führen und sollen daher natürlich möglichst gering gehalten werden, da sie die Strahlintensität empfindlich schwächen können. Als wechselwirkende Wandungen kommen wegen des großen Abstandes der Rezipientenwand nur die Probenentnahmedüse und der Skimmer in Betracht.

3.4.1 Der Einfluß der Probenentnahmedüse

Die Probenentnahmedüse, bisher schlicht als Öffnung in einer Wand vernachlässigbarer Dicke betrachtet, stellt in Wirklichkeit eine zylindrische Öffnung mit dem Durchmesser d_0 und der Länge l_0 dar. Dies hat zur Folge, daß die Teilchen hier Wandstöße erleiden, die eventuell die Zusammensetzung des ausströmenden Gemisches verändern können /61/. Das gewünschte Meßergebnis, der Nachweis primärer Produkte, kann also unter Umständen bereits an der Probenentnahmedüse zunichte gemacht werden. Die Zahl von Gas- und Wandstößen eines Teilchens im "Kanal" der Entnahmedüse soll daher kurz abgeschätzt werden. Hierbei wird $\Lambda \ll d_0$ ($\hat{=} Kn \ll 1$) angenommen, d.h. die freie Weglänge im Düsenkanal ist klein gegen seinen Durchmesser. Am Düsenende wird $M = 1$ angenommen /41,47/. Alle Größen, makroskopische Geschwindigkeit $\langle u \rangle$, Dichte $\langle n \rangle$ und Temperatur $\langle T \rangle$ werden über den Düsenkanal gemittelt. Die Zeit Δt , die sich ein Teilchen im Mittel im Düsenkanal aufhält, ist dann zu

$$\Delta t = l_0 / \langle u \rangle \quad (3.32)$$

gegeben. Ist $\left(\frac{dz}{dt}\right)_{\langle n \rangle, \langle T \rangle}$ die Stoßrate in einem statistischen System, so ergibt sich die Gesamtzahl der Gasstöße eines Teilchens zu

$$Z_{\text{Gas}} = \left(\frac{dz}{dt}\right)_{\langle n \rangle, \langle T \rangle} \Delta t = \frac{\bar{v}_{\langle T \rangle}}{\Lambda_{\langle n \rangle, \langle T \rangle}} \Delta t \quad (3.33)$$

wobei $\bar{v}$ für die mittlere thermische Geschwindigkeit steht. Wie eine einfache geometrische Überlegung zeigt, kann man vereinfachend davon ausgehen, daß alle Teilchen, deren Abstand von der Wand kleiner als $\Lambda/4$ ist, statt Gasstößen Wandstöße erleiden. Die Zahl der Gasstöße eines Moleküls verhält sich also zu der der Wandstöße wie das Gesamtvolumen der Öffnung zu dem Volumen eines Rohrringes mit der Stärke $\Lambda/4$, so daß vereinfacht

$$\frac{Z_{\text{Wand}}}{Z_{\text{Gas}}} = \frac{\Lambda_{\langle n \rangle, \langle T \rangle}}{d_o} \quad (3.34)$$

angesetzt werden kann. Die mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit $\langle u \rangle$ kann man vereinfacht als $c_o/2$ annehmen. $c_o = \sqrt{\frac{k k T_o}{m}}$ ist die Schallgeschwindigkeit am Rohrende ($M = 1$), die wiederum der mittleren thermischen Geschwindigkeit $\bar{v} = \sqrt{\frac{8k \langle T \rangle}{m \pi}}$ ähnlich ist. Aus (3.32) - (3.34) gewinnt man für die Zahl der Wandstöße eines Teilchens die Beziehung

$$Z_{\text{Wand}} \approx \frac{2l_o}{d_o} \quad (3.35)$$

Um möglichst viele Teilchen ohne Wandkontakt zu erhalten, muß im Falle einer zylindrischen Öffnung die Wandstärke erheblich kleiner sein als der Düsendurchmesser. Aus (3.34) kann durch Vergleich mit den Resultaten von Abschnitt 3.2.3.2.3 festgestellt werden, daß in den meisten Fällen weit mehr Gasstöße im zylindrischen Kanal der Ent-

nahmedüse stattfinden, als bei der freien Expansion nach Verlassen der Düse. Es muß also versucht werden, durch spezielles Design der Entnahmeöffnung, die Stoßzahl an dieser Stelle zu minimieren.

3.4.2 Der Einfluß des Skimmers

Hat sich nach Verlassen der Entnahmedüse eine Überschallströmung entwickelt, so tritt als nächste mit dem Strahl wechselwirkende Komponente des Düsensystems der Skimmer auf, also der Konus, der den zentralen Strahlteil ausblendet. Die restlichen Teilchen werden abgelenkt und schließlich durch die Pumpe der ersten Stufe entfernt. Dadurch wird das Verhältnis von Strahl zu Untergrundteilchen schrittweise optimiert. Andererseits stellt der Skimmer ein Hindernis in der Überschallströmung dar. Dies hat die Ausbildung von Stoßwellen zur Folge, deren Einfluß kurz betrachtet werden soll.

Ein mit Überschallgeschwindigkeit angeströmter Winkel hat die Entstehung von Unstetigkeiten zur Folge, die von der Kante des Winkels ausgehen und eine Drehung der Strömung bewirken /37/. Diese Unstetigkeit ist je nach Lage des Winkels bezüglich der Strömung eine Verdichtungs- oder Verdünnungswelle. Im Falle eines konischen Skimmers liegen beide Arten von Unstetigkeiten vor, wie Abb. (3.6) verdeutlicht. Eine vollständige Lösung des Problems ist kompliziert. Daher sollen nur einige qualitative Anmerkungen gemacht werden. Es ist offensichtlich, daß auf möglichst gute Qualität der Skimmerkante zu achten ist: sie muß möglichst scharf gearbeitet sein, damit sich die Störungen tatsächlich von der Spitze aus

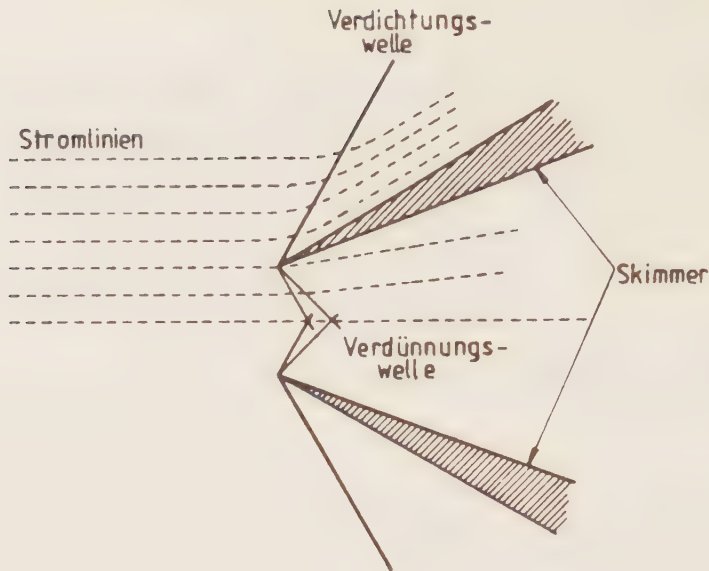


Abb. 3.6: Unstetigkeiten durch den Einfluß des Skimmers.

stromabwärts ausbreiten, wie in Abb. (3.6) skizziert. Durch Reflexion von Teilchen an "stumpfen" Kanten würden Teilchen in den Strahl zurückgelangen und sich so eine störende Grenzschicht aufbauen. Möglichst gute Qualität der Skimmeröffnung ist aus dem gleichen Grunde wichtig. Es ist naheliegend, daß die Stärke der Verdichtungs-welle umso kleiner wird, je spitzer der Skimmerkonus ist. Dies wurde auf Grund theoretischer Überlegungen postuliert /62/ und für nicht zu kleine Winkel durch Messung bestätigt /63/. Ein Kriterium für den maximalen Öffnungswinkel des äußeren Konus des Skimmers findet man bei E.L. Knuth /49/:

$$\vartheta_a < \arcsin \frac{1}{k} \quad (3.36)$$

Es ist jedoch zu beachten, daß nicht Moleküle auf Grund der transversalen Geschwindigkeitskomponente und der

Verdünnungswelle auf der Innenseite des Konus die Innenwand des Skimmers erreichen und in den Strahl reflektiert werden. Dies hätte eine Störung des Strahls zur Folge. Nach A. Kristiakowsky /37/ kann dies vermieden werden, wenn für den inneren Öffnungswinkel

$$\vartheta_i > \arcsin \frac{2 \sqrt{2/(\pi \kappa)}}{M} \quad (3.37)$$

beachtet wird. Durch (3.36) und (3.37) können die Skimmerwinkel ausreichend bestimmt werden*).

3.4.3 Der Einfluß des Untergrundes

Durch die Wechselwirkung der anströmenden Teilchen mit dem Restgas treten ebenfalls lokale Dichteschwankungen auf, die Unstetigkeiten in den Stromlinien, also Stoßwellen zur Folge haben. Die Form dieser Stoßwellen zeigt Abb. (3.7). Sie wurde durch Schlierenaufnahmen experimentell bestätigt /64/. Innerhalb dieses Stoßwellensystems ist die Strahlausbreitung ungestört. Stärke und Größe des Stoßwellensystems hängen insbesondere von Probenkammerdruck und Hintergrunddruck in der ersten Stufe ab. Aus Messungen /41,64,65/ geht hervor, daß für den Abstand x_M des Mach'schen Verdichtungsstoßes für Druckverhältnisse $15 < p_Q/p_1 < 17000$ unabhängig vom Adiabatenkoeffizienten stets gilt

$$\frac{x_M}{d_0} = 0.67 \left(\frac{p_Q}{p_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.38)$$

*) Es kann natürlich der Fall eintreten, daß die beiden Bedingungen nicht gleichzeitig erfüllbar sind ($M < 2 \sqrt{2\kappa/\pi}$). Es muß dann u.U. eine gewisse Intensitätseinbuße in Kauf genommen werden.

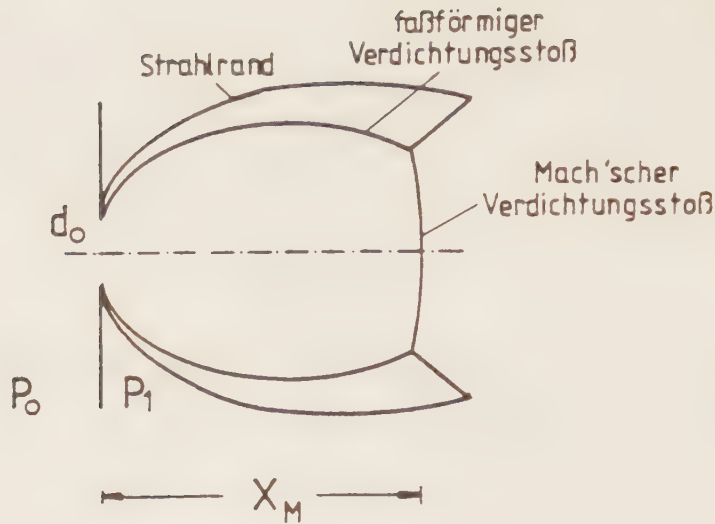


Abb. 3.7: Stoßwellen bei der Ausbreitung des Molekularstrahls.

Für den Durchmesser d_M der Mach'schen Scheibe gilt für Druckverhältnisse zwischen 20 und 1000 $d_M/x_M \approx 0.4 - 0.8$ /65/. Durch den Einfluß des Mach'schen Verdichtungsstoßes kann die Intensität des Strahls um einige Zehnerpotenzen abgeschwächt werden, d.h. der Strahl kann nahezu völlig zerstört werden /63/.

Der Abstand x_S des Skimmers zur Entnahmeöffnung sollte also stets kleiner als der Abstand x_M der Mach'schen Scheibe sein /66/. Ein möglichst geringer Hintergrunddruck in der Differenzpumpstufe kann die Entstehung dieser Art von Störung nahezu vollkommen verhindern ($p < 10^{-3}$ mbar).

3.4.4 Störungen aus dem Bereich der Skimmerbefestigung

Zur Vermeidung von störenden Stoßwellen aus dem Bereich

der Skimmerbefestigung - sie wird als zur Strahlrichtung senkrechte Wand angenommen - muß die Länge des Skimmerkonus gewisse Bedingungen erfüllen. E.L. Knuth /49/ gibt für optimale Strahlqualität folgende Beziehungen zwischen den Größen x_W (Abstand der Skimmerbefestigung von der Ausströmöffnung), x_M (Abstand der Mach'schen Scheibe von der Ausströmöffnung) und x_S (Abstand der Skimmeröffnung von der Ausströmöffnung), siehe Abb. (3.8):

$$x_W - x_S \geq x_W - \frac{1}{2} x_M \quad \text{bzw.} \quad x_W - x_S \geq 3(x_W - x_M) \quad (3.39)$$

Dabei ist jeweils die Gleichung zu erfüllen, die den kleineren Wert für $x_W - x_S$ ergibt.

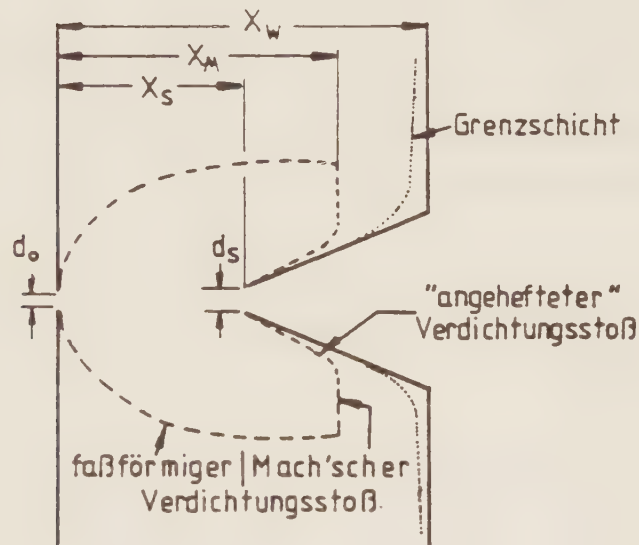


Abb. 3.8: zu Beziehung (3.39).

3.4.5 Folgerungen

Die oben angesprochenen Einflüsse auf die Strahlintensität lassen es als das Beste erscheinen, für jede Messung das geeignete Düsensystem zu ermitteln. Für jede Untersuchung stünde dann ein in Düsengröße, Skimmerwinkel, Skimmerlänge und Düsen-Skimmer-Abstand auf maximale Strahlintensität optimiertes System zur Verfügung. Die Unmöglichkeit, alle Phänomene quantitativ zu erfassen, und der große Zeitaufwand, den ein Düsenwechsel erfordert, machen dies jedoch unmöglich. Es müssen also gewisse Abstriche an der Strahlqualität gemacht werden. Weiter erschwert wird das Auffinden optimaler Bedingungen dadurch, daß man sich bei manchen Messungen nahe am Übergangsbereich zwischen effusiver und Kontinuumsströmung befindet ($Kn \approx 1$), so daß die entwickelten Vorstellungen keine gute Beschreibung der Vorgänge mehr bieten. Dennoch liefern die obigen Überlegungen Erkenntnisse, die bei der Wahl vieler Größen beim Versuchsaufbau hilfreich waren.

3.5 Änderung der Zusammensetzung bei der Analyse von Gemischen

Bei effusiver Strömung sind Änderungen in der Zusammensetzung eines Gemisches beim Ausströmen nur auf Grund unterschiedlicher Effusionsgeschwindigkeiten zu erwarten. Leichte Komponenten haben höhere thermische Geschwindigkeiten als schwere (Gesetz von Graham). Bei Düsenstrahlen gibt es verschiedene Phänomene, die die Zusammensetzung eines Gemisches beeinflussen können /67/:

- a) Druckdiffusion auf Grund großer Druckgradienten im Strahl
- b) Unterschiedliche Radialkomponenten der Teilchengeschwindigkeiten
- c) Unterschiedliches Verhalten beim Durchdringen von Stoßwellen
- d) Unterschiedliches Verhalten bei Streuung am Skimmerkonus

Während der Einfluß von c) und d) durch Optimierung von Hintergrunddruck und Skimmerdesign minimiert werden kann (siehe Abschnitt 3.4), ist eine Veränderung der Konzentrationsverhältnisse durch a) und b) nicht auszuschließen. Folge von a) und b) ist die Anreicherung der schweren Komponente im Zentrum des Molekularstrahls. Erwartungsgemäß steigt der Anreicherungsfaktor mit fallendem Verhältnis von leichter zu schwerer Masse m_1/m_s ; Erhöhen des Gesamtdrucks vergrößert den Effekt ebenfalls /67/. Bei quantitativen Überlegungen ist also, insbesondere bei großen Massenunterschieden und hohen Gesamtdrucken, Vorsicht geboten.

3.6 Experimenteller Aufbau der Meßapparatur

Wie das Schema für den Gesamtaufbau in Abb. 3.9 verdeutlicht, besteht die Meßanlage im wesentlichen aus drei Teilbereichen: Der Vakuumapparatur als zentralem System, sowie dem optischen System, in dessen Mittelpunkt der CO_2 -Laser steht, und dem um das Quadrupol-Massenspektrometer aufgebauten Nachweis- und Registriersystem. Naturge-

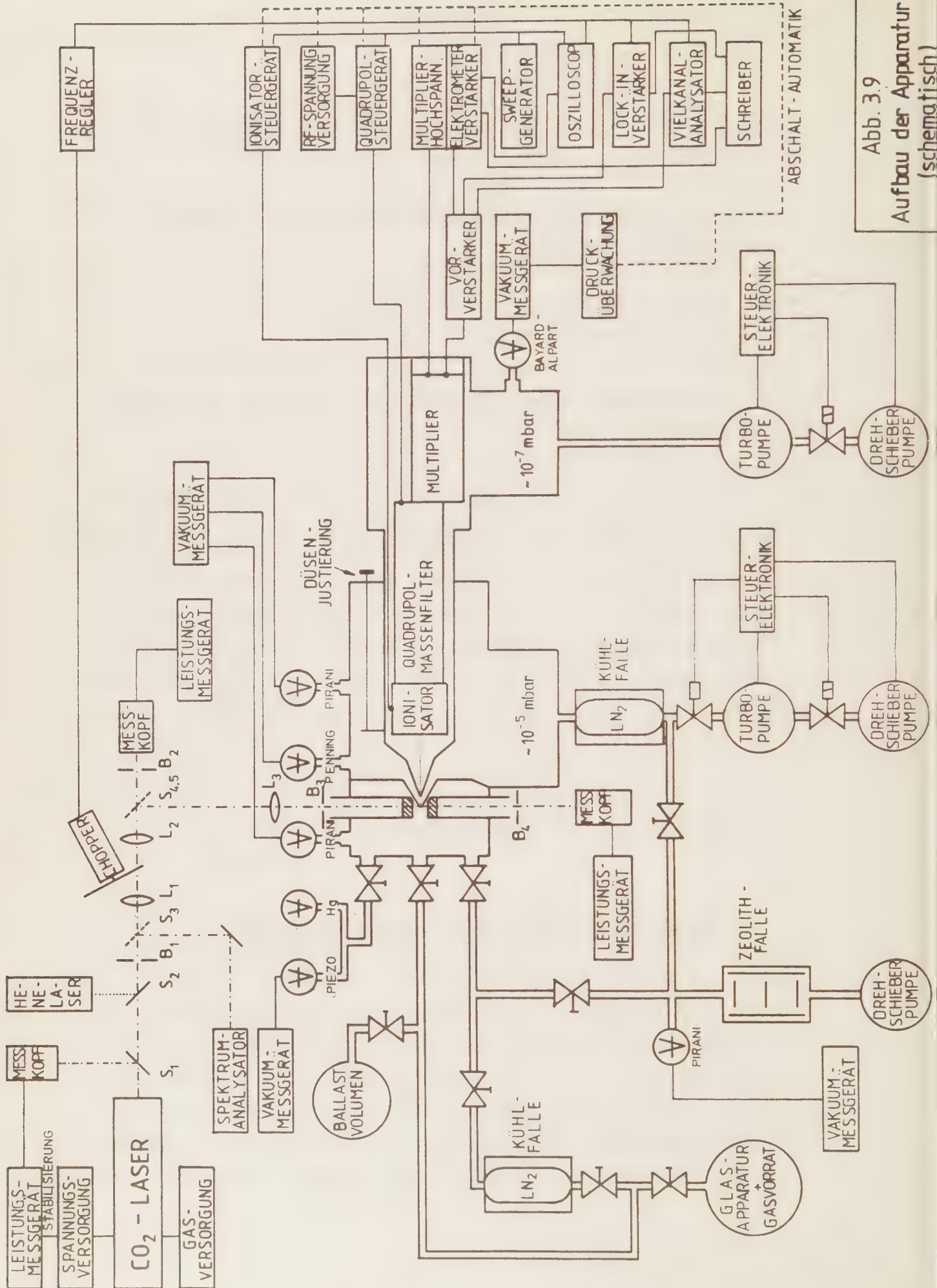
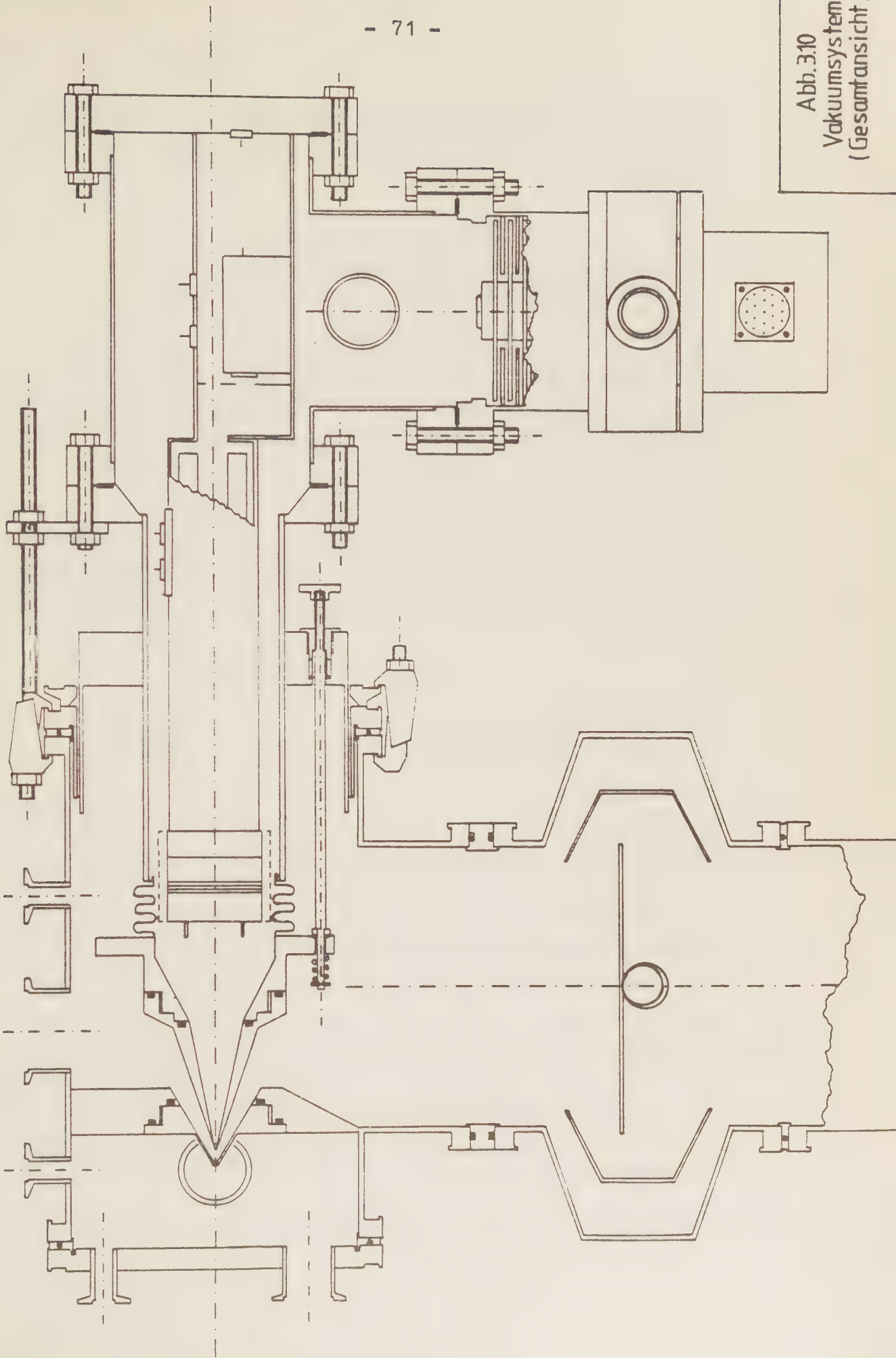


Abb. 3.9
Aufbau der Apparatur
(schematisch)



mäß sind die Komponenten der drei Bereiche miteinander gekoppelt, die Beschreibung soll aber dennoch separat erfolgen.

3.6.1 Das Vakuumsystem*)

Das Vakuumsystem gliedert sich, wie man Abb. (3.10) entnimmt, wiederum in drei Zonen: den Bestrahlungsraum, die Differenzpumpstufe und die Nachweiskammer. Bestrahlungsraum und Differenzpumpstufe sind in einem Norm-T-Stück mit Klammerflanschen NW 160 ISO - gedichtet mit Viton-O-Ringen - untergebracht (Plan 1); in der speziell gefertigten Nachweiskammer mit justierbarer Skimmerhalterung (Plan 2 und 3) finden Cu-gedichtete UHV-Flansche NW 100 CF Verwendung.

3.6.1.1 Bestrahlungsraum

Der Bestrahlungsraum ist durch eine in das T-Stück eingeschweißte Trennwand, die auch die Düsenhalterung trägt, von der Differenzpumpstufe getrennt. Er ist über ein Ventil mit einer Glasapparatur mit teflongedichteten Hähnen verbunden, die zur Vorbereitung der zu bestrahlenden Gase bzw. Gemische dient. Glasapparatur und Probenraum (mit Ballastvolumen ca. 1,5 ltr.) können durch eine zweistufige Drehschieberpumpe (Balzers DUO 004) evakuiert werden, der zur Vermeidung von Ölrückströmung eine Sorptionsfalle nachgeschaltet ist. Zur Druckmessung stehen ein Pirani-Manometer (Balzers TPR 010/PKG 020) für den Be-

*) Die zur Fertigung erstellten Pläne und Detail-Skizzen findet man im Anhang.

reich niedriger Drucke, sowie ein Hg-Manometer und ein piezoresistiver Druckaufnehmer (Kistler, Typ 4041A2) für höhere Drucke zur Verfügung.

Die Einblendung der Laserstrahlung erfolgt seitlich, senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des entstehenden Molekularstrahls. In speziellen Fensterhalterungen (Plan 4) werden NaCl-Fenster ($25 \text{ } \varnothing \times 5$) am Ende zweier ineinander geschobener Zylinder zwischen zwei Viton-O-Ringen vakuumdicht eingepreßt. Die zylindrische Fensterhalterung ist in ihrer Befestigung am Vakuumsystem verschiebbar, so daß der Abstand der Fenster von der Öffnung der Probenentnahmedüse variabel ist. In allen zu beschreibenden Messungen wurde auf möglichst geringen Abstand des Eintrittsfensters von der Düse geachtet: es wurde auf der Vakuumseite der 25 mm - Fenster mit seitlich angebrachten Klammern ein weiteres, einseitig angeschrägtes NaCl-Fenster $15 \text{ } \varnothing \times 10$ angebracht; die Anschrägung schafft Raum für die Entnahmedüse. Der Laserstrahl legt dadurch schließlich nur eine Wegstrecke von ca. 10 mm im bestrahlten System zurück. Durch diese Anordnung wird erstens zu rasches Abreagieren des Systems verhindert, da das bestrahlte Volumen minimiert wird, und zweitens die Zone maximaler Absorption untersucht. Darüber hinaus ergibt sich ein technischer Vorteil: Häufig führen Ablagerungen auf der Innenseite des Eintrittsfensters während der Reaktion zu ungleichmäßiger Erhitzung desselben, was ein Springen des Fensters zur Folge hat. Durch die oben beschriebene Anordnung kann der damit verbundene, störende und oft gefährliche Lufteinbruch unterbunden werden, da lediglich das Innenfenster beschädigt wird.

3.6.1.2 Differenzpumpstufe mit Probenentnahmedüse

Bei der Fertigung der Probenentnahmedüse ist, wie in Abschnitt 3.4.1 betont, darauf zu achten, daß die Anzahl der Wandstöße pro Molekül minimiert wird, d.h. daß möglichst $d \gg 2 l$ (Gl. (3.35)) erfüllt wird. Dies könnte eventuell mit dünnen Folien realisiert werden, wobei auf saubere Ränder bei der Fertigung der Öffnung zu achten ist. Die Halterung der Folien darf allerdings keinen Schatten vor der Öffnung beim Einfallen des Lasers erzeugen; ebene Folien sind also nicht anwendbar. Es wurden daher kegelstumpfförmige Hütchen (Abb. (3.11b)) gefertigt, die mit Hilfe eines übergeschobenen kegelförmigen Ringes mit der Düsenhalterung verschraubt werden (Plan 5). Der Hütchenkörper dient dabei gleichzeitig als Dichtung, in die sich eine Dichtlippe einpreßt.

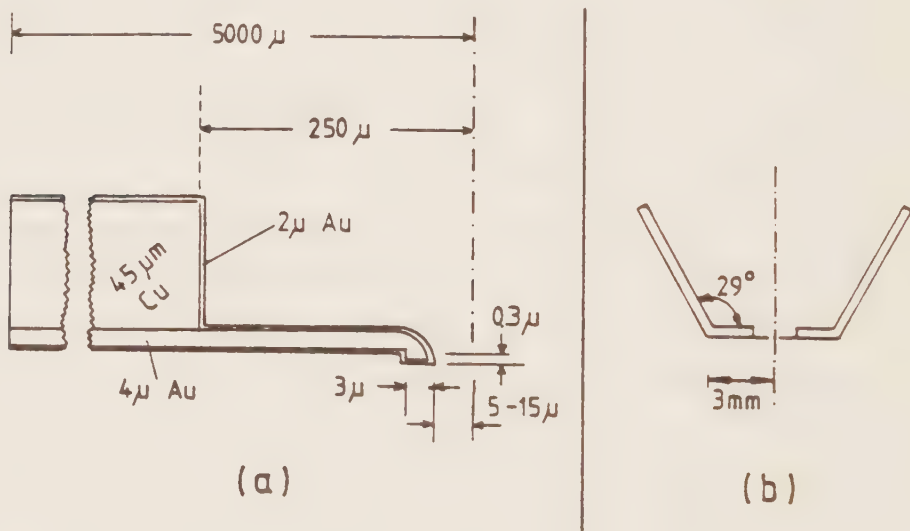


Abb. 3.11: Detail-Ansicht der Probenentnahmedüse.

Die Düsenhalterung wird in die Trennwand zwischen Reaktionsraum und Differenzpumpstufe eingeschraubt. Die Hütchen entstehen aus Plättchen mit ca. 1 cm Durchmesser,

in deren Zentrum sich die Öffnung befindet. Die Plättchen wurden nach einem photochemischen Ätzverfahren bei der Firma Siemens, München-Neuperlach, hergestellt. Sie haben das in Abb. (3.11a) dargestellte Aussehen, das die Bedingung der Wandstoßfreiheit nahezu optimal erfüllt. Um einen hohen Reflexionsgrad für die Laserstrahlung zu erreichen, ist die Oberfläche vergoldet.

Die Entfernung der durch die Probenentnahmedüse einströmenden und am Skimmer abgelenkten Teilchen besorgt eine Turbomolekular-Pumpe mit einem Saugvermögen von 450 ltr./sec. (Balzers TPH 450, Vorpumpe UN0035). Sie wird bei eventuellem Ausfall durch ein elektropneumatisch betätigtes Schiebeventil (VAT/Balzers SVV 160-250 PA, Leitwert $L = 3500$ ltr./sec.) automatisch abgetrennt, um das notwendige Fluten zu ermöglichen, ohne den Rezipienten zu belüften. Ein über dem Ventil befindliches Baffle (Balzers BFA 160 M, Leitwert $L = 1430$ ltr./sec.) kann mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, um die empfindliche Turbomolekular-Pumpe vor eventuell anfallenden aggressiven Substanzen zu schützen. Nach Beendigung der Messung kann das Schiebeventil geschlossen und die aufkondensierte Substanz über eine Bypass-Leitung mit einer Drehschieberpumpe vom Baffle beim Auftauen entfernt werden. Der Einbau von Schiebeventil und Baffle, sowie das darüber befindliche Rohrstück reduzieren die Saugleistung der Turbopumpe gemäß der Beziehung $\frac{1}{S_{\text{eff}}} = \frac{1}{S} + \sum_i \frac{1}{L_i}$ auf etwa 300 ltr./sec. Zur Überprüfung des Drucks in der Differenzpumpstufe kommen eine Pirani-Meßröhre (Balzers TPR 010/PKG 020) und eine Penning-Meßröhre (Balzers IKR010/PKG 020) zum Einsatz.

Die Anzahl der in die Differenzpumpstufe durch die Düsenöffnung mit Durchmesser d_0 pro Zeiteinheit einströmenden Teilchen ergibt sich nach den Überlegungen in Ab-

schnitt 3.2.3 zu $N_{\text{ein}}^{\text{DS}} = \frac{1}{4} n_0 c_0 d_0^2 \pi$, wobei n_0 die Dichte und c_0 die Schallgeschwindigkeit an der engsten Stelle der Düse bedeuten. Für 100 mbar*) Stickstoff im Reaktionsraum bei einer Temperatur von 300 K errechnet man unter Anwendung von Gl. (3.13) und (3.14) $N_{\text{ein}}^{\text{DS}} \approx 3 \times 10^{17}$ Teilchen/sec. Die Restgasdichte, die unter den vorliegenden Bedingungen aufrecht erhalten werden kann, errechnet sich nach $n^{\text{DS}} = N_{\text{ein}}^{\text{DS}} / S_{\text{eff}}^{\text{DS}}$ zu etwa 10^{12} Teilchen/cm³. Dies entspricht einem Arbeitsdruck von ca. 5×10^{-5} mbar. Stoßwellen durch Wechselwirkung mit dem Restgas sind also nahezu vollständig ausgeschlossen (Abschnitt 3.4.3).

3.6.1.3 Nachweiskammer mit Skimmer

Bei der Fertigung der Skimmer wurde auf die Einhaltung der Bedingungen (3.36) und (3.37) geachtet: Der Außenwinkel des Konus beträgt im allgemeinen 20°, der Innenwinkel 15°. Damit ist (3.36) praktisch immer erfüllt; für kleine Adiabatenexponenten und kleine End-Machzahlen ist (3.37) nicht immer erfüllt. Die Skimmer sind aus Edelstahl gefertigt, die Oberfläche elektropoliert. Die Schneide ist so scharf gehalten, wie es die Fertigung erlaubte. Es stehen Skimmer mit 500 µm und 700 µm Öffnungsdurchmesser zur Verfügung, sowie ein etwas spitzerer mit einer 300 µm-Öffnung (siehe Plan 6). Bei den zu beschreibenden Versuchen kam stets der 500 µm-Skimmer zum Einsatz. Der Skimmer wird mit der Skimmerhalterung verschraubt und mit Viton-O-Ringen gegen die Differenzpumpstufe abgedichtet. Der Rückraum des Skimmers mit dem

*) 100 mbar stellt eine obere Grenze des untersuchten Druckbereichs im Bestrahlungsraum dar. Typisch sind Drucke von ca. 50 mbar.

zur Befestigung notwendigen Innengewinde ist ebenfalls leicht angeschrägt, um Grenzsichten nach Abschnitt 3.4.4 vorzubeugen. Die Skimmerhalterung ist mit einem Edelstahlbalg mit dem vorderen Teil der Nachweiskammer, einem Edelstahlrohr mit 70 mm Innendurchmesser verschweißt (Plan 2c). Dadurch bleibt die Skimmerhalterung beweglich, und der Skimmer kann über ein Justiergestänge, das vakuumdicht durch die Rückwand des Bauteils durchgeführt ist, so eingerichtet werden, daß maximales Signal im Massenspektrum erzeugt wird. Durch gleitende Lagerung des gesamten Bauteils in einem Führungsrohr bleibt auch der Düsen-Skimmer-Abstand variabel. Nach Einrichten des Bauteils auf die gewünschte Position, wird es durch einen in eine Dreiecksnut eingequetschten Viton-O-Ring gehalten und gegen den Außendruck gedichtet. Um auch mechanische Stabilität der Halterung gegen den auf sie einwirkenden Atmosphärendruck zu gewährleisten, wird das gesamte Teil mit Gewindestangen gegen das T-Stück der Differenzpumpstufe abgestützt. Geringe Änderungen des Abstandes vom Skimmer zur Entnahmedüse sind durch Dehnung oder Kompression des Edelstahlbalges durch das Justiergestänge möglich. Es kann somit eine optimale Position des Skimmers gefunden werden; bei den zu beschreibenden Messungen betrug die Distanz zwischen Entnahmedüse und Skimmeröffnung etwa 4 mm.

An die beschriebene Baugruppe schließt sich ein T-Stück NW 100 CF mit drehbaren Flanschen (Plan 3) an, das an der dem Skimmer gegenüberliegenden Seite das Massenspektrometer und an dem nach unten gerichteten Flansch eine Turbomolekular-Pumpe mit einer Saugleistung von ca. 100 ltr./sec. (Balzers TPU 100, Vorpumpe DUO 1.5A) aufnimmt. Messung und Überwachung des Vakuums besorgt ein Glühkathoden-Ionisations-Meßgerät (Balzers IMG 060) mit einer Bayard-Alpert-Meßröhre (Balzers IMR 125). Damit

sind Druckmessungen bis ca. 10^{-9} mbar möglich. Der Schreiberausgang des Meßgeräts (0-10 V) wird über einen Operationsverstärker und einen Transistor zur Schaltung einer selbstgebauten Vakuumüberwachung verwendet, die alle auf zu hohen Druck empfindlichen Bauteile der Nachweiselektronik (z.B. Ionenquelle, Channeltron-Hochspannung) bei Erreichen eines maximal zulässigen Drucks abschaltet.

Die Berechnung der Anzahl N_{ein}^S der pro Zeiteinheit durch die Skimmeröffnung tretenden Teilchen gestattet Gl. (3.31a): Für die in 3.6.1.2 bereits vorgestellten Verhältnisse (100 mbar N_2 , Probendruck, 300 K, 30 μm - $\emptyset$ -Probendüse) errechnet das in 3.2.3.2 behandelte Rechenprogramm eine End-Machzahl von ca. 7. Für die Dichte am "Freeze-in-Punkt" ca. 200 μm von der Absaugöffnung entfernt, erhält man 6×10^{15} Teilchen/ cm^3 . Hieraus bestimmt man $N_{\text{ein}}^S = 2 \times 10^{15}$ Teilchen/sec. Damit stellt sich eine Dichte von $n_{MS} = 2 \times 10^{10}$ Teilchen/ cm^3 ein, d.h. der Arbeitsdruck in der Nachweiskammer liegt bei etwa 8×10^{-7} mbar.

Die Anzahl N_{ein}^{MS} der pro Zeiteinheit in die Ionenquelle des Massenspektrometers einströmenden Teilchen kann aus Gl. (3.31b) berechnet werden. Von Interesse ist jedoch hier besonders das Verhältnis der Anzahl von Strahlteilchen zu der der Untergrundteilchen. Die Dichte im Molekularstrahl errechnet man zu $n_{\text{beam}} = \Phi_{MS} / v_{\text{beam}}$; (Φ_{MS} = Fluß an der Eintrittsblende s. Gl. (3.31b) und v_{beam} = Ausbreitungsgeschwindigkeit der Strahlteilchen). Andererseits ergibt sich die Dichte des Untergrundes (siehe oben) zu $n_{MS} = (\Phi_S \frac{1}{4} \pi d_S^2) / S_2$ (S_2 = Saugvermögen der Pumpe in der Nachweiskammer). Anwendung von (3.31a) und (3.31b) führt schließlich zu

$$\frac{n_{\text{beam}}}{n_{\text{MS}}} = S_2 \frac{x M^2 + 3}{v_{\text{beam}} \cdot 2 \pi x_{\text{S-MS}}^2} \quad (3.40)$$

Im vorliegenden Fall - der Abstand der Skimmeröffnung von der Ionenquelle des Massenspektrometers $x_{\text{S-MS}}$ beträgt etwa 10 cm - erhält man $n_{\text{beam}}/n_{\text{MS}} \approx 0.15$. Die Bedingung, daß Strahlteilchen den Untergrund überwiegen sollen, ist also unter den gegebenen technischen Möglichkeiten nicht erfüllt^{*)}. Bei dem zu bearbeitenden Problem des massenspektrometrischen Nachweises von Zwischenprodukten bei laserinduzierten Reaktionen ist jedoch besonders die Änderung des Massenspektrums durch die Einwirkung des Lasers von Interesse. Dies legt die modifizierte Anwendung einer von S.N. Foner und R.L. Hudson /30/ erstmals verwendeten Technik nahe, die durch periodische Modulation des Molekularstrahls mit geeigneter Nachweiselektronik eine Unterscheidung zwischen direkt in die Ionenquelle gelangenden Teilchen und Untergrundteilchen erlaubt. Durch diesen Kunstgriff, der in Abschnitt 3.6.3 ausführlicher beschrieben wird, wird ein Nachweis von auftretenden Zwischenstufen trotz des relativ schlechten Wertes für $n_{\text{beam}}/n_{\text{MS}}$ ermöglicht.

3.6.2 Das optische System

Die Erzeugung der Laserstrahlung erfolgt in einem kommerziellen CO₂-Dauerstrich-Laser (Laser-Applications Ltd. U.K., Model CW 30 TX). Er ist über die Rotationslinien von 00⁰1 - 02⁰0 - (9.6 µ-Band) und 00⁰1 - 10⁰0 - Übergang (10.6 µ-Band) abstimmbar. Dabei kann auf den intensivsten

^{*)} Da kürzere Entfernung zwischen Skimmer und Ionenquelle aus geometrischen Gründen kaum realisierbar ist und M , v_{beam} und x durch die Reaktionsbedingungen vorgegeben sind und nur geringe Änderungen erfahren, kann hier nur Erhöhung der Saugleistung Abhilfe schaffen.

Linien eine maximale Ausgangsleistung von 30 W erreicht werden. Der Strahldurchmesser d beträgt 8 mm. An einem KBr-Plättchen (S_1) werden ca. 3% der Ausgangsleistung ausgekoppelt und über ein Meßgerät (Laser-Applications Ltd. U.K., Power Meter) registriert. Eine Rückkopplung des Signals ins Netzgerät des Lasers erlaubt auf diesem Wege eine Stabilisierung der Ausgangsleistung durch Nachführung des Entladungsstromes. Dadurch kann - nach Ablauf einer Aufwärmzeit von ca. 45 min. - eine Amplituden-Stabilität von $\pm 0.5\%$ von der Ausgangsleistung erreicht werden. Die Bestimmung der ausgewählten Laserlinie erfolgt in einem CO_2 -Spektrum-Analysator (Optical Engineering, Model 16-A), auf den der Laserstrahl durch Einbringen des beweglichen Spiegels S_3 gelenkt werden kann. Über die Spiegel S_4 und S_5 gelangt die Laserstrahlung in die Reaktionszelle. Wahlweise kann die Strahlung mit einer NaCl-Linse (L_3 , $f = 25 \text{ cm}$) vor der Düse fokussiert werden. Der Durchmesser der Strahltaille errechnet sich nach $d_0 = 4 \lambda f / \pi d_1 / 68$ zu etwa $500 \mu\text{m}$, ihre Länge zu etwa 1 cm ($d_1 = \text{Strahldurchmesser vor der Linse}$). Die transmittierte Laserleistung wird hinter der Reaktionszelle gemessen (Coherent Radiation, Power-Meter Model 201). Für die Fensterverluste werden Korrekturwerte experimentell ermittelt, so daß die tatsächlich in der Zelle verbliebene Leistung errechnet werden kann. Ein weiteres Leistungsmeßgerät gleichen Typs erlaubt die Messung der Ausgangsleistung nach Durchlaufen aller optischen Komponenten, die sich vor dem Spiegel S_4 befinden. Hierzu muß der Spiegel S_4 entfernt werden.

Die für die phasenempfindliche Messung (siehe Abschnitt 3.6.3) notwendige periodische Unterbrechung des Laserstrahls erfolgt durch ein Chopperrad. Die Modulationsfrequenz ist (für die eingebaute Sektorscheibe) zwischen 5 und 200 Hz regelbar (Bentham, Model 218 F). Um die

Anstiegszeit des Laserimpulses so kurz wie möglich zu halten, wird die Laserstrahlung durch eine NaCl-Linse (L_1 , $f = 25$ cm) auf die Ebene des Chopperrades fokussiert. Die Parallelität des Laserstrahls wird durch eine nachgeschaltete NaCl-Linse (L_2 , $f = 15$ cm) wieder hergestellt. Die Bahngeschwindigkeit des Chopperrades an der bestrahlten Stelle reicht zur Kühlung aus, so daß trotz der hohen Leistungsdichte praktisch keine Beschädigung auftritt. Der reflektierte oder gestreute Anteil der Strahlung ist relativ gering und wird an einer Asbest-Platte abgeblockt.

Bei der Justierung der Spiegel und Linsen ist der Einsatz eines He-Ne-Lasers (Metrologic Instr. USA, 0.5 mW) eine wertvolle Hilfe. Die Strahlung des He-Ne-Lasers wird in den Strahlengang des CO_2 -Lasers durch eine für 10.6μ beschichtete Ge-Platte (S_2) eingespiegelt. Die Verluste an CO_2 -Laser-Leistung an der Ge-Platte sind schwach von der gewählten Linie abhängig und betragen zwischen 0.5 und 4%. Die Position des He-Ne-Lasers und die Stellung von S_2 werden so eingerichtet, daß die sichtbare Strahlung stets exakt im Zentrum des von der IR-Strahlung erzeugten Brennflecks ist. Dabei helfen auch die Blenden B_1 und B_2 . Durch die Blenden B_3 und B_4 , die auf die Fensterhalterungen aufgeschoben werden, kann nun die He-Ne-Laserstrahlung genau auf die Mitte des Eintrittsfensters justiert werden. Damit ist die Position des CO_2 -Lasers ebenfalls auf die Fenstermitte festgelegt.

3.6.3 Das Nachweissystem mit Quadrupol-Massenspektrometer

Wie bereits mehrfach erwähnt, soll die Identifizierung der bei der Reaktion auftretenden Zwischenstufen massen-

spektroskopisch erfolgen. Hierzu ist in die Apparatur ein Quadrupol-Massenspektrometer (Extranuclear Laboratories Inc., USA) mit einer speziellen Molekularstrahl-Ionenquelle für achsialen Einschub eingebaut. In der gewählten Ausführung*) beträgt der Massenbereich 0-240, die Auflösung maximal 2480 (FWHM) bei $m/e = 200$, die Nachweisempfindlichkeit ohne SEV ca. 2×10^{-3} A/mbar und die Nachweisgrenze etwa 10^{-15} mbar. Die zum Durchfahren des Spektrums notwendige Rampen-Spannung erzeugt ein Signal-Generator (Wavetek Model 162, 30 μ Hz - 30 MHz). Das Spektrum wird entweder auf einen Speicheroszilloskop (Hewlett-Packard Modell 181 A, Verstärker 1801 A, Zeitbasis 1821 A) oder einen x-t-Schreiber (Moseley, Model 7100 BM) aufgezeichnet.

Da - wie in Abschnitt 3.6.1 errechnet - die Anzahl der Untergrundteilchen die der Strahlteilchen überwiegt, und außerdem die durch die Laserstrahlung erzeugten Phänomene unter Umständen nur ganz geringe Änderungen im Spektrum hervorrufen, muß eine Methode gefunden werden, die eine Beobachtung schwacher Effekte ermöglicht. S.N. Foner und R.L. Hudson /30/ realisierten bereits im Jahr 1953 in einem Molekularstrahlexperiment die Unterscheidung von Strahlteilchen und Untergrundteilchen, indem sie durch einen Chopper den in die Nachweiskammer eintretenden Molekularstrahl periodisch unterbrachen und durch phasenempfindliche Messung nur den mit der Chopper-

*) Ionenquelle (041-1)	: achsialer Molekularstrahleinlaß, Blende 3 mm $\varnothing$
Stabsystem (4-162-8)	: Poldurchmesser 0.95 cm, Länge 20 cm
Multiplifier (051-7)	: Channeltron, Galileo 4700, Verstärkung 10^6 bei 3 kV
Quadrupol-Power-Supply (011-12)	: $V_{RF} = 3$ MHz, Leistung max. 250 W
Ionizer-Control-System (020-2)	: max. e-Strom (mit 041-1) 50 mA
Vorverstärker (032-5)	: Frequenzbereich je nach Eingangswiderstand 0-200 kHz
Elektrometerverstärker (031-2)	: mit Hochspannungsteil zum Betrieb des Multipliers (0-5 kV)

frequenz modulierten Signalanteil des Massenspektrums registrierten. J.W. Hastie /34,69/ setzte die Methode ein, um reaktive Spezies in Flammen nachzuweisen.

W.L. Fite /70/ erweiterte die Methode und beobachtete auch die Phasenverschiebung der Signale, die durch die Laufzeit der Neutralteilchen auf einer bestimmten Strecke hinter dem modulierenden Element zustande kommt. Dadurch wird in Molekularstrahl-Systemen die Unterscheidung von Signalanteilen, die durch Fragmentierung in der Ionenquelle entstehen, von solchen möglich, die von tatsächlich vorhandenen freien Radikalen stammen.

A. Kaldor und J.W. Hastie /71/ brachten in einem dem hier zu beschreibenden Aufbau ähnlichen Experiment die Molekularstrahlmodulation mit Lasern in Verbindung: Sie beobachteten den Einfluß eines gepulsten CO_2 -Laserstrahls auf eine absorbierende Gasprobe (SF_6 , BCl_3 , $\text{BCl}_3 + \text{NO}$). Die Modulation des Massensignals wird als die Folge eines V-T-Relaxationsprozesses interpretiert. Auch im hier vorliegenden Versuchsaufbau wird die Laserstrahlung periodisch unterbrochen (siehe Abschnitt 3.6.2) und das Massenspektrum über einen Lock-in-Verstärker (Ithaco, Dynatrac 3) registriert. Die Bauart des Lock-in-Verstärkers erlaubt hierbei die gleichzeitige Aufzeichnung des von der Phasenverschiebung unabhängigen $|A|$ - Signals, sowie von $A \cos \Delta\varphi$ und $A \sin \Delta\varphi$. Die Messung der Phasenverschiebung wird durch den Einsatz eines Rechenverstärkers (Ithaco, Ratiometer 3512) vereinfacht. Um Laufzeiteffekte auszuschließen, und da sich bei manchen Messungen eine mit steigender Chopperfrequenz sinkende Lock-in-Signal-Intensität ergab, wurde die Unterbrechungsfrequenz mit 10 Hz möglichst niedrig gewählt. Die Zeit, die zum Überstreichen eines Massenpeaks benötigt wird, muß selbstverständlich groß gegen ν_{Chop}^{-1} sein, so daß lange Meßzeiten pro Spektrum (ca. 30 sec./Masse) in Kauf genommen werden müssen. Die sich aus dem Anstieg

bzw. Abfall des Massenpeaks ergebenden Störungen im Bereich der eingelockten Frequenz, müssen zum Erhalt eines zuverlässigen phasenempfindlich aufgezeichneten Massenspektrums soweit wie möglich ausgeschaltet werden. Kriterium hierfür ist ein möglichst "leeres" Lock-in-Massenspektrum bei ausgeschaltetem bzw. abgeblocktem Laser. Dies zieht die Notwendigkeit nach sich, die Registrierung des phasenempfindlichen Spektrums sehr schmalbandig durchzuführen. Auch hieraus ergibt sich das notwendige Übel langer Sweep-Zeiten.

Das phasenempfindlich aufgezeichnete Massenspektrum liefert lediglich die Amplitude der ersten Fourier-Komponente des modulierten Signals und - bei geeigneter Einstellung des Phasenschiebers - ihre Phasenverschiebung gegenüber dem Rechteck-Impuls der Laserintensität. Dies bedeutet, daß die Interpretation der Lock-in-Massenspektren schwierig oder gar unmöglich wird, wenn unterschiedliche Impulsformen den Massensignalen aufgeprägt sind. Dies bestätigte sich bereits bei den ersten Messungen (Abschnitt 4): Die Kenntnis der Impulsformen, mit denen die Massensignale moduliert sind, ist zur Deutung der phasenempfindlich gemessenen Spektren unbedingt erforderlich. Wegen des gegenüber dem Rauschen geringen Signalpegels des Modulationsimpulses, muß hierzu ein integrierendes Meßsystem herangezogen werden: Den zeitlichen Verlauf, mit dem das individuelle Massensignal dem erzeugenden Laser-Rechteck-Impuls folgt, liefert ein Vielkanal-Analysator (Wenzel-Elektronik, PAM-200). Durch Fourier-Analyse des gemessenen Impuls-Verlaufs und Vergleich mit dem aus dem Lock-in-Spektrum gewonnenen Amplitudenwert der ersten Komponente, ist schließlich eine Bestimmung des wahren Amplitudenwertes möglich.

4 Ergebnisse und Interpretation der Messungen am Molekularstrahlssystem

Bei Vorversuchen konnten zunächst die in Kapitel 3 erarbeiteten Beziehungen z.T. gut bestätigt werden: die mit den jeweiligen Daten errechneten Gesamtdrucke in den einzelnen Stufen wurden für unterschiedliche Drucke in der Bestrahlungskammer in ihrer Größenordnung bestätigt. Testgas war stets Argon. Auch die in Beziehung (3.31b) postulierte, leicht überproportionale Abhängigkeit des Massensignals vom Druck im Vorratsgefäß ließ sich qualitativ bestätigen. (Ein ähnlicher Verlauf wurde auch kürzlich in der Literatur beschrieben /72/). In einem weiteren Test wurde die Überlegenheit der Düsen mit $d > 1$ gegenüber solchen, die diese Bedingung nicht erfüllen ($1 \approx 0.5$ mm) bestätigt. Es ergab sich bei gleichem Durchmesser (~ 20 μ m) eine Intensitätsverbesserung von etwa 300%.

Die Bestrahlung von reinem SF_6 (P(28), 10.6 μ -Band) lieferte erwartungsgemäß als Ergebnis ein mit dem konventionellen Massenspektrum identisches phasenempfindliches SF_6 -Spektrum im $|A|$ -Kanal des Lock-in-Verstärkers. Die phasenabhängigen Kanäle^{*)} signalisierten eine negative Amplitude, was die Interpretation als durch das Aufheizen des Gases bedingte Dichteabnahme bei Einfallen der Strahlung nahelegt. Die relativ große Phasenverschiebung von ca. 50° gegenüber dem Laser-Intensitätsrechteck, und die

^{*)}Die Einstellung der Phase erfolgte auf $\Delta\varphi = 0$ für das Signal des Laser-Intensitäts-Rechtecks (gemessen durch He-Ne-Laser-Meßgerät, Spectra-Physics.). Dabei ist das im Cosinus-Kanal auftretende Signal positiv und maximal, im Sinus-Kanal ergibt sich kein Signal. ($I(t) = I_{\text{Max}} \cdot f. 0 \leq \omega t < \pi, 0 \cdot f. \pi \leq \omega t < 2\pi$). Damit erhält man (zumindest bei rechteckähnlichen MS-Impulsen) das Vorzeichen aus dem Cosinus-Kanal. Die Sinus-Anteile zeigen in der Regel das umgekehrte Vorzeichen ($-\pi/2 \leq \Delta\varphi \leq 0$).

Abhängigkeit der Peakhöhen von der Chopperfrequenz waren zunächst unerwartet und deuten auf eine relativ lange Anstiegszeit hin.

Der Zusatz von Argon zu etwa 13 mbar SF_6 brachte den auf Grund der Überlegungen in Kapitel 3 erwarteten leichten Anstieg der SF_6 -Intensität im konventionellen Massenspektrum und deutliche Änderungen im phasenempfindlichen Spektrum: Phasenverschiebung und Peakhöhen der SF_6 -Signale zeigten Abhängigkeit vom Partialdruck des zugesetzten Argons. Während die Argon-Amplitude mit zunehmendem Partialdruck größer wurde, und die phasensensitiven Kanäle auf Argon-Abnahme hindeuteten, wurde die Abnahme von SF_6 offensichtlich abgeschwächt. Die SF_6 -Anteile erfuhren sogar bei ca. 4 mbar Argon einen Vorzeichenwechsel. Bei weiterer Erhöhung des Ar-Partialdrucks zeigte sich im phasenempfindlichen Massenspektrum SF_6 -Zunahme bei einfallender Strahlung. Amplitude und Phasenverschiebung scheinen einem Grenzwert zuzustreben, der jedoch bei dem eingebauten Düsensystem nicht erreicht wird.

Die Bestrahlung des als Testsystem für Reaktionen ausgewählten Gemisches MeOH/SF_6 (als Absorber) brachte die erhoffte Änderung der Massenspektren während der Bestrahlung. Die Änderungen im konventionellen Massenspektrum können, wenn sie überhaupt von auswertbarer Größe sind, lediglich über Endprodukte in wesentlichen Konzentrationen Auskunft geben, nicht jedoch über die durch die Laserstrahlung in geringen Konzentrationen erzeugten Primärprodukte. Die phasenempfindlich registrierten Anteile der Massenspektren stellten sich als sehr komplex heraus: Eine einfache Zuordnung der Peakgruppen zu eventuellen Fragmenten oder Zwischenprodukten scheiterte stets, weil - wie die unterschiedlichen und während der Dauer der Bestrahlung sich ändernden Phasenverschiebungen der einzel-

nen Massensignale vermuten lassen - der ersten Fourier-Komponente des modulierten Spektren-Anteils kein ausreichender Informationswert zukommt.

Die Notwendigkeit der genauen Kenntnis der Form der Modulationsimpulse tritt hier deutlich zu Tage; aber auch bei der Klärung der Vorgänge, die das oben beschriebene Verhalten beim Zusatz von Argon bedingen, wird die Impulsform unter Umständen wertvolle Information enthalten, da, wie ein Blick auf die Theorie der Fourier-Reihen zeigt, die über den Lock-in-Verstärker gewonnenen Spektren deutlich von der Form der Modulationsimpulse der Massenpeaks abhängen werden.

4.1 Untersuchung nichtreagierender Systeme: SF₆/Edelgas

Bevor die Untersuchung von reagierenden Systemen begonnen werden kann, müssen einigermaßen klare Vorstellungen über die - offenbar rein gasdynamisch bedingten - Vorgänge bei nichtreagierenden Systemen herrschen. Diese sollen an SF₆/Edelgas-Gemischen studiert werden. Mit Sicherheit müssen diese gasdynamischen Erscheinungen auch bei reagierenden Systemen ins Kalkül gezogen werden. Andererseits kann mit den gewonnenen Erkenntnissen eventuell eine Möglichkeit gefunden werden, diese Einflüsse bei dem im zweiten Teil beschriebenen reagierenden Gemisch zu korrigieren, um dann doch noch zu einer Analyse der CO₂-Laser-induzierten Reaktionen zu gelangen.

4.1.1 Experimenteller Befund

Um ausführlichere Kenntnis über die Ursachen zu erhalten,

die die Impulsformen beeinflussen, wurden verschiedene Edelgase zu SF_6 zugemischt. Der Gesamtdruck betrug stets 40 mbar, wobei SF_6 und Edelgas im Verhältnis 1:2 eingesetzt waren. Die Impulsformen der Massensignale von SF_6 (SF_5^+) und Edelgas wurden am Vielkanal-Analysator aufgezeichnet. Die Chopperfrequenz betrug 10 Hz. Die Laserstrahlung (P(28), 10.6 μ -Band) war fokussiert, die absorbierte Leistung betrug ca. 1 W.

Der zeitliche Verlauf des Lasersignals ist in Abb. (4.1) nochmals wiedergegeben. Den Impuls des SF_5^+ -Massensignals ohne zugesetztes Edelgas zeigt Abb. (4.2).

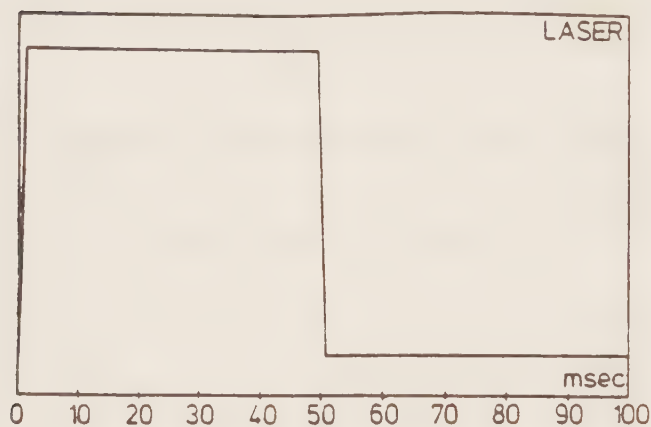


Abb. 4.1:
Modulation der Laser-
Intensität.

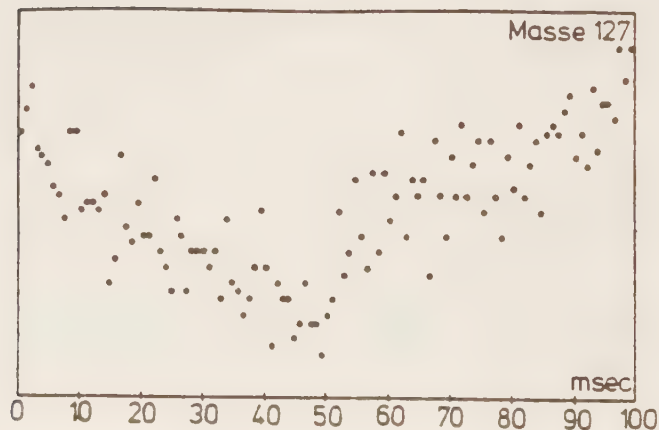


Abb. 4.2:
Modulation des SF_5^+ -Sig-
nals bei Bestrahlung
von reinem SF_6 .

Die Ergebnisse der Versuche an SF_6/He -, SF_6/Ar -, SF_6/Kr - und SF_6/Xe -Gemischen, die in den Abb. (4.3) - (4.6) dargestellt sind, machen in eindrucksvoller Weise klar, wie stark die Impulsformen von der Art des Gemisches abhängen und wie unterschiedlich sich SF_6 und Edelgas verhalten. Kontrollversuche ergaben weder meßbar unterschiedliche Ergebnisse bei Messungen auf anderen SF_6 -Fragmenten, noch bei der Registrierung anderer Edelgas-Isotope. Obgleich, wie oben betont, den Amplituden des Lock-in-Signals kein besonders hoher Informationswert zukommt, kann doch festgestellt werden, daß die Signalintensität der Modulationsimpulse mit steigender Edelgasmasse abnimmt. (Darüber hinaus kann die Phasenverschiebung bestimmt werden). Sehr deutlich zeigt sich aus den Impulsformen, daß der Verlauf von Edelgas- und SF_6 -Signal bei hohen Edelgasmassen (Xe, Abb. (4.6)) nahezu identisch ist, während sich die Impulse bei geringen Edelgasmassen (He, Abb. (4.3)) annähernd gegenläufig verhalten. In diesem Fall scheint die schwere Komponente des Gasgemisches zu Zeiten, wo der Chopper den Laserstrahl freigibt, in Düsenhöhe zuzunehmen, während die leichte Komponente abnimmt. Bei steigender Edelgasmasse, d.h. bei geringer werdender Massendifferenz zwischen dem absorbierenden SF_6 und dem zugemischten Edelgas, nimmt die Wirkung des Vorganges offensichtlich ab, der beide Komponenten in unterschiedlicher Weise beeinflußt. Es bleibt ein Effekt, dem beide Bestandteile der Gasmischung gleichermaßen unterliegen und dem auch reines SF_6 unterworfen ist. Hier kann wohl die Veränderung der Gesamtteilchendichte durch das Aufheizen des Gases und die damit verbundenen Teilchenbewegungen als Deutung herangezogen werden. Die oben beschriebene Abhängigkeit des Separationseinflusses von der Massendifferenz und ein Gedanke an den naturgemäß im System vorliegenden hohen Temperaturgradienten, lenkten die Aufmerksamkeit auf das Phänomen

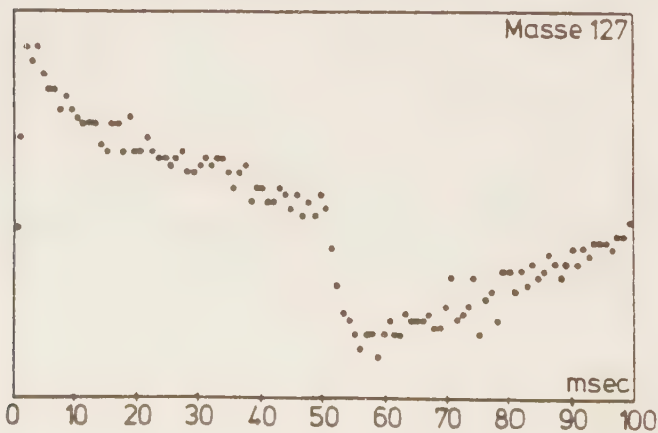
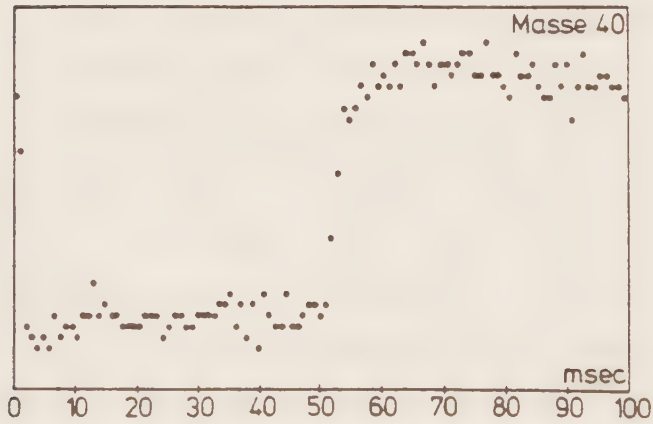
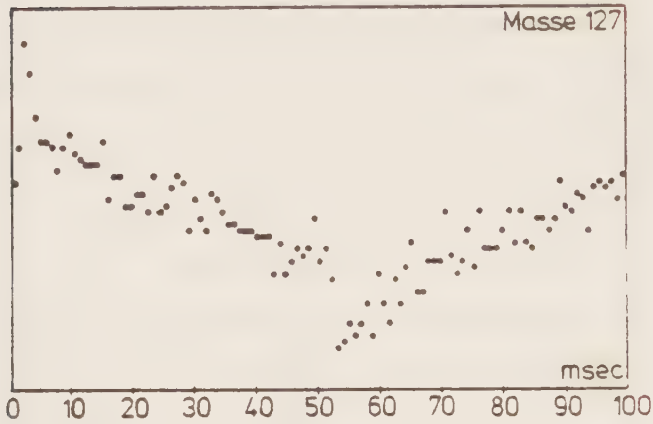
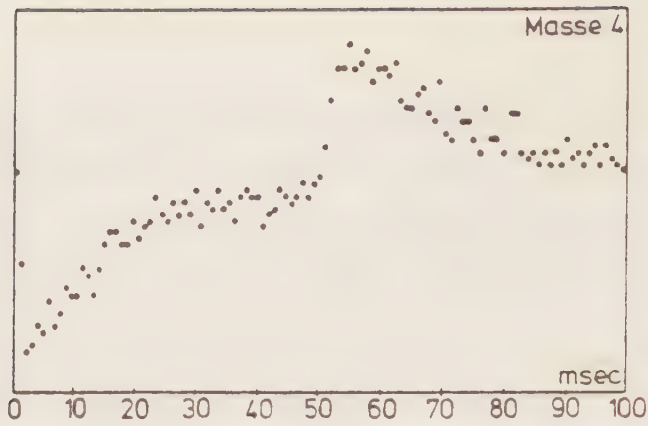


Abb. 4.3:

Modulation der Massensignale bei Bestrahlung eines SF_6/He -Gemisches.

Abb. 4.4:

Modulation der Massensignale bei Bestrahlung eines SF_6/Ar -Gemisches.

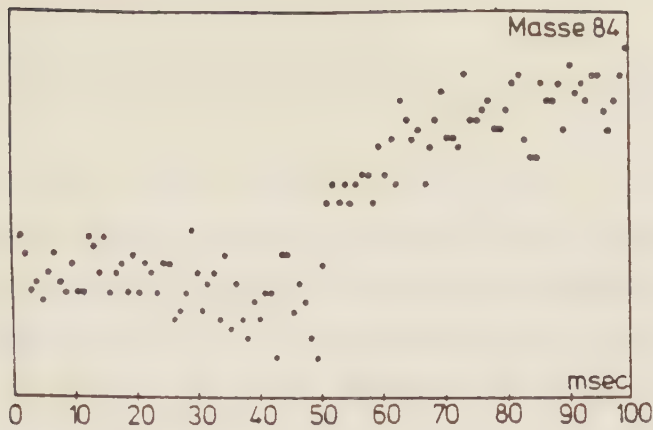


Abb. 4.5:

Modulation der Massensignale bei Bestrahlung eines SF_6/Kr -Gemisches.

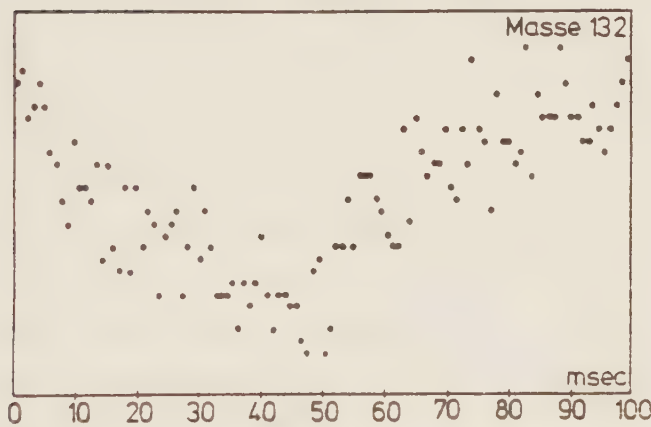
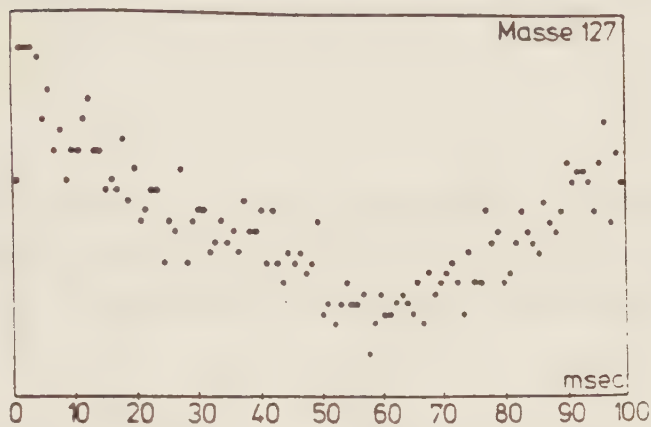
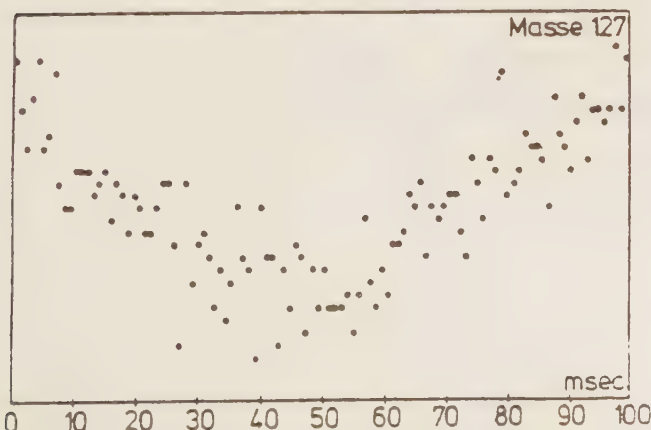


Abb. 4.6:

Modulation der Massensignale bei Bestrahlung eines SF_6/Xe -Gemisches.



der Thermodiffusion.

Im Zusammenhang mit Lasern wird Thermodiffusion nach meinem Wissen nur einmal kurz in der Literatur erwähnt: F.S. Klein und J. Ross /73/ stellten Konzentrationsänderungen bei der Bestrahlung von $\text{Br}_2\text{-Xe-}$, $\text{Cl}_2\text{-Xe-}$ und $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4\text{-}$ Gemischen mit einem Argon-Ionen-Laser fest und sehen den Grund hierfür in der durch ungleichmäßiges Aufheizen des Gemisches verursachten Thermodiffusion.

4.1.2 Das Phänomen der Thermodiffusion im Zusammenhang mit durch Laser erzeugten zeitabhängigen Temperaturprofilen - theoretische Betrachtung

Obwohl der Effekt der Thermodiffusion seiner technischen Bedeutung wegen eigentlich sehr gut untersucht ist, konnte für das vorliegende Problem keine passende theoretische Beschreibung gefunden werden: Der wesentliche Teil der Information steckt bei den hier durchgeführten Messungen im zeitlichen Aufbau des Konzentrationsprofils beider Komponenten. Ein theoretisches Modell hierfür macht die Lösung zeitabhängiger Differentialgleichungen notwendig, wogegen bei der üblichen Betrachtung der Thermodiffusion, etwa in der Beschreibung von Trennrohren /74/, stationäre Verhältnisse angenommen werden. Um einen Einblick in die Vorgänge, die eventuell zu den oben beschriebenen Meßergebnissen führen, zu erhalten, wurde daher das der Theorie der Thermodiffusion zu Grunde liegende Differentialgleichungssystem zeitabhängig gelöst. Dies gestattet die eingehende Untersuchung von räumlichem und zeitlichem Verhalten von Temperaturprofil und Teilchenkonzentration.

4.1.2.1 Die Grundgleichungen zur Berechnung

Bei der Betrachtung der Thermodiffusion sind zwei Grundphänomene zu berücksichtigen: Wärmeleitung und Diffusion im Gasgemisch. Die zur Berechnung notwendigen Differentialgleichungen findet man in einem Übersichtsartikel von L. Waldmann /75/. Die Ströme lauten (J_c Konzentrationsstrom, J_Q Wärmestrom):

$$J_c = - n D_{12} (\text{grad } c_1 + k_T \text{ grad } \ln T) = n \tilde{J} \quad (4.1a)$$

$$J_Q = - \left(\lambda \text{ grad } T + \frac{k_T}{c_1 c_2} D_{12} p \text{ grad } c_1 \right) \quad (4.1b)$$

(c_1, c_2 Molenbrüche, D_{12} Diffusionskoeffizient, k_T Thermodiffusionsverhältnis, λ Wärmeleitfähigkeit, n Dichte, p Druck, T Temperatur).

Der erste Term in (4.1b) repräsentiert den Wärmestrom durch Wärmeleitung, der zweite den Einfluß eines Konzentrationsgradienten auf den Wärmeinhalt (Diffusionsthermoeffekt) /76/. Beim Aufheizen durch eine äußere Wärmequelle ist der Einfluß dieses Terms relativ jedoch so gering, daß dieser Term vernachlässigt werden kann^{*)}. Das Thermodiffusionsverhältnis k_T ist konzentrationsabhängig und angenähert proportional zu $c_1 c_2$, so daß man $k_T = \alpha c_1 c_2 = \alpha c(1-c)$ ansetzen kann (mit $c = c_1$) /77/. α ist der Thermodiffusionsfaktor. Er ist zwar auch noch konzentrationsabhängig, aber in wesentlich geringerem Maße als k_T .

Mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung und den oben beschriebenen Vereinfachungen und Umformungen erhält man den kom-

^{*)} Dies wurde im Verlauf der numerischen Berechnungen bestätigt.

pletten Satz von Gleichungen:

$$J_c = - n D (\text{grad } c + \alpha c(1-c) \text{ grad } \ln T) = n \tilde{J} \quad (4.2a)$$

$$J_Q = - \lambda \text{ grad } T \quad (4.2b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= - \frac{1}{n} \text{div } J_c = - \frac{1}{n} \text{div } (n \tilde{J}) = \\ &= - \text{div } \tilde{J} - \frac{\tilde{J}}{n} \text{grad } n \end{aligned} \quad (4.2c)$$

$$nc_p \frac{\partial T}{\partial t} = - \text{div } J_Q + Q_{\text{abs}} \quad (4.2d)$$

Dabei stellt Q_{abs} die absorbierte Leistung pro Volumeneinheit dar (siehe auch Abschnitt 4.1.2.3.4). Unter Verwendung des idealen Gasgesetzes mit $p = \text{const.}$ läßt sich die Temperaturabhängigkeit (und die dadurch bedingte Ortsabhängigkeit) von n einfach berücksichtigen: Aus $n \sim T^{-1}$ läßt sich sofort $\tilde{\nabla} n \sim - T^{-2} \tilde{\nabla} T$ ableiten. Der Term $(\text{grad } n)/n$ in (4.2c) ist also gleichbedeutend mit $-T^{-1} \text{grad } T = - \text{grad } \ln T$. Setzt man dies und die Ströme (4.2a) und (4.2b) in (4.2c) und (4.2d) ein, so bekommen die Differentialgleichungen zur Beschreibung des zeitlichen und räumlichen Verlaufs von Temperatur und Konzentration in einem binären Gasgemisch folgendes Aussehen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \text{div} \left(D (\text{grad } c + \alpha c(1-c) \text{ grad } \ln T) \right) - \\ &- D (\text{grad } c + \alpha c(1-c) \text{ grad } \ln T) \text{ grad } \ln T \end{aligned} \quad (4.3a)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T}{n_o T_o c_p} \left[\text{div} (\lambda \text{ grad } T) + Q_{\text{abs}}(t, T(r)) \right] \quad (4.3b)$$

4.1.2.2 Die Transportkoeffizienten

Der Bestimmung der Transportkoeffizienten für die zu berechnenden Gasgemische kommt erhebliche Bedeutung zu. Leider gestaltet sich ihre Berechnung relativ kompliziert. Eine ausführliche Ableitung der Transportkoeffizienten in reinen Gasen und in beliebigen Gemischen findet man bei J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss und R.B. Bird /78/. Mit den dort angegebenen Beziehungen lassen sich unter Annahme eines geeigneten Wechselwirkungspotentials alle für die Berechnung notwendigen Transportkoeffizienten, sowie ihre Abhängigkeit von Zusammensetzung und Temperatur bestimmen. Dabei ist anzumerken, daß in allen Fällen niedrige Drucke, d.h. verdünnte Gase vorliegen, so daß die dort angegebenen ersten Näherungen (berücksichtigt werden nur Zweierstöße) eine gute Beschreibung darstellen sollten. Im folgenden sollen kurz die wesentlichen Größen, die zur Berechnung nötig sind, eingeführt werden.

4.1.2.2.1 Allgemeines über die verwendeten Größen

4.1.2.2.1.1 Das Lennard-Jones-(12,6)-Potential

Bei der Wechselwirkung zwischen unpolaren, kugelförmigen Molekülen bietet das Lennard-Jones-(12,6)-Potential eine gute Beschreibung der Stöße. Es hat bekanntlich die Form

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (4.4)$$

Die Potentialdaten ϵ (Potentialtiefe) und σ (Nullstelle des

Potentials) werden i.a. aus dem zweiten Virialkoeffizienten bestimmt und liegen für alle hier betrachteten Moleküle vor. Natürlich gelten diese so bestimmten Parameter jeweils nur für reine Gase, d.h. für Stöße zwischen gleichartigen Molekülen. In Gemischen von Gasen leisten aber auch Stöße zwischen den verschiedenartigen Molekülen ihren Beitrag zum integralen Verhalten des Gemisches. Zur Beschreibung des Wechselwirkungspotentials verschiedenartiger Teilchen (Index 1 und 2) bedient man sich dabei der empirischen Kombinationsgesetze

$$\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2} \quad \text{und} \quad \sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (4.5)$$

4.1.2.2.1.2 Die Stoßintegrale $\Omega^{(1,s)}$

Man kann zeigen /78/, daß die Transportkoeffizienten durch die Molekülmassen m_i (bzw. Molmassen M_i), die Teilchendichte n_i (bzw. Molenbrüche c_i), sowie einen Satz von Integralen $\Omega^{(1,s)}$, ausgedrückt werden können. Die Argumente der Integrale beschreiben das individuelle Stoßverhalten; die Integrale $\Omega^{(1,s)}$ bezeichnet man daher als Stoßintegrale. Sie sind wie folgt definiert:

$$\Omega^{(1,s)}(T) = \sqrt{\frac{kT}{2\pi\mu}} \int_0^\infty e^{-\gamma^2} \gamma^{2s+3} Q^{(1)}(g) d\gamma \quad 1, s \in \mathbb{N} \quad (4.6)$$

mit

$$Q^{(1)}(g) = 2\pi \int_0^\infty (1 - \cos^1 \chi) b db \quad (4.6a)$$

$$\chi(g, b) = \pi - 2b \int_{r_{\min}}^\infty \frac{dr/r^2}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{\Phi(r)}{2\mu g^2}}} \quad (4.6b)$$

Hierbei bedeuten g die Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß, μ die reduzierte Masse und $\gamma^2 = \frac{1}{2} \mu g^2 / kT$. Der Stoßparameter b ist - in der klassischen Mechanik - mit dem differentiellen Streuquerschnitt über die Beziehung $\sigma(\chi, \varphi) \sin \chi \, d\chi \, d\varphi = b \, db \, d\varphi$ verknüpft. (In der Regel kann die Integration über den azimutalen Winkel φ direkt ausgeführt werden). Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen wird durch das Wechselwirkungspotential $\Phi(r)$ beschrieben. $\chi(b, g)$ bedeutet also nichts anderes, als den Ablenkwinkel bei der Betrachtung des Einzelstoßes im Schwerpunktsystem. $r_{\min}$ erhält man, wenn man den Radi-
kanden in (4.6b) gleich Null setzt. $r = r_{\min}$ bedeutet also die größte Annäherung im Schwerpunktsystem. Die Größe $Q^{(1)}(g)$ hat die Dimension eines Querschnitts und wird mitunter als geschwindigkeitsabhängiger Transportwirkungsquerschnitt bezeichnet /77/. Bei der Berechnung der Transportkoeffizienten von Mischungen in erster Näherung werden die Stoßintegrale für $l = 1, 2$ und $s = 1, 2, 3$ benötigt.

4.1.2.2.1.3 Übergang zu dimensionslosen (reduzierten) Größen

Nach 4.1.2.2.1.1 werden alle Wechselwirkungen unabhängig von der Art der Teilchen durch eine Potentialfunktion der Form $\Phi(r) = \epsilon f(r/\sigma)$ beschrieben. Den Übergang zu dimensionslosen Größen erreicht man durch Division der Variablen durch geeignete Parameter /78/. Dabei be-

$$r^* = r/\sigma \quad = \text{reduzierter Abstand} \quad (4.7)$$

$$b^* = b/\sigma \quad = \text{reduzierter Stoßparameter}$$

$$\Phi^* = \Phi / \epsilon \quad = \text{reduziertes Wechselwirkungspotential}$$

$$T^* = kT / \epsilon \quad = \text{reduzierte Temperatur} \quad (4.7)$$

$$g^{*2} = \frac{1}{2} \mu g^2 / \epsilon = \text{reduzierte relative kinetische Energie}$$

Ebenso können die Integrale (4.6) - (4.6b) auf dimensionslose Größen reduziert werden. Da die Integrale für das Potential harter Kugeln ($\Phi_{HK}(T) = \infty$ für $r = \sigma$, $\Phi_{HK}(r) = 0$ für $r \geq \sigma$) analytisch lösbar sind, bietet es sich an, die Reduktion durch Bezug auf diese Potentialform auszuführen. Es gilt also

$$Q^{(1)*} = \frac{Q^{(1)}}{Q_{HK}^{(1)}} \text{ mit } Q_{HK}^{(1)} = \left(1 - \frac{1}{2} \frac{1+(-1)^1}{1+1}\right) \sigma^2 \pi \quad (4.8a)$$

$$\Omega^{(1,s)*} = \frac{\Omega^{(1,s)}}{\Omega_{HK}^{(1,s)}} \text{ mit } \Omega_{HK}^{(1,s)} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi\mu}} \cdot \frac{1}{2} (s+1)! Q_{HK}^{(1)} \quad (4.8b)$$

Damit erhält man als endgültige Form der Stoßintegrale:

$$\Omega^{(1,s)*}(T^*) = \frac{2}{(s+1)! T^{*s+2}} \int_0^\infty e^{-g^*/T^*} g^{*2s+3} Q^{(1)*}(g^*) dg^* \quad (4.9)$$

mit

$$Q^{(1)*}(g^*) = \frac{2}{1 - \frac{1}{2} \frac{1+(-1)^1}{1+1}} \int_0^\infty (1 - \cos^1 \chi) b^* db^* \quad (4.9a)$$

$$\chi(g^*, b^*) = \pi - 2b^* \int_{r_{\min}^*}^\infty \frac{dr^*/r^{*2}}{\sqrt{1 - \frac{b^{*2}}{r^{*2}} - \frac{\Phi^*(r^*)}{g^{*2}}}} \quad (4.9b)$$

Diese reduzierten Stoßintegrale $\Omega^{(1,s)*}$ hängen nur noch

von der Potentialform $\Phi^*(r^*)$ und der Temperatur T^* ab. Sie sind in der Regel analytisch nicht lösbar, wurden aber für die verschiedenen Modelle des Wechselwirkungspotentials numerisch gelöst. Die Zahlenwerte liegen in Abhängigkeit von T^* in Tabellenform vor. Dabei ist das Lennard-Jones-(12,6)-Potential besonders gut untersucht. Man findet die Ergebnisse der numerischen Integration z.B. bei J.O. Hirschfelder et.al /78/ oder bei L. Moch-nik und E.A. Mason /79/*). Es ist also möglich, bei Kenntnis der Parameter des Lennard-Jones-(12,6)-Potentials, die Transportkoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur zu berechnen.

In den Beziehungen für diese Berechnung der Transportkoeffizienten von reinen Gasen oder Gemischen kommen gewisse Kombinationen der Stoßintegrale $\Omega^{(1,s)*}$ häufig vor. Es ist deshalb üblich, diese Kombinationen mit eigenen Symbolen auszudrücken. Für diese reduzierten Stoßintegralverhältnisse gilt:

$$A^* = \Omega^{(2,2)*} / \Omega^{(1,1)*} \quad (4.10a)$$

$$B^* = \{ 5\Omega^{(1,2)*} - 4\Omega^{(1,3)*} \} / \Omega^{(1,1)*} \quad (4.10b)$$

$$C^* = \Omega^{(1,2)*} / \Omega^{(1,1)*} \quad (4.10c)$$

Diese drei Größen sind stets in der Größenordnung von 1. Sie sind nur schwach temperaturabhängig und ebenfalls tabelliert /78,79/. Eine graphische Darstellung findet man bei K.E. Grew und T.L. Ibbs /80/.

) Dort wird die Berechnung zwar für ein Stockmayer-Potential (zusätzliche Berücksichtigung von Dipol-Dipol-Wechselwirkung) durchgeführt, das Lennard-Jones-(12,6)-Potential stellt jedoch einen Spezialfall davon dar (red. Dipolmoment $\mu^ = 0$)

4.1.2.2.2 Beziehungen für die Berechnung der Transportkoeffizienten

Die Transportkoeffizienten werden theoretisch durch ein unendliches System linearer Gleichungen bestimmt. Die hier verwendeten Gleichungen werden alle in erster Näherung gewonnen. Schon bei dieser Näherung ergibt sich gute Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Größen, so daß für die angestrebten Berechnungen erste Näherung auf jeden Fall ausreichend ist. Vergleiche zwischen berechneten und gemessenen Werten findet man in zahlreichen Tabellen /78/. Die im folgenden gegebenen Formeln zur Berechnung der Transportkoeffizienten sind alle ebenfalls dem Buch von J.O. Hirschfelder entnommen^{*)}. Eine Übersicht über die Bedeutung der verwendeten Symbole gibt Tabelle 4.1.

4.1.2.2.2.1 Der Diffusionskoeffizient D_{12} für eine binäre Mischung

In erster Näherung ist der Diffusionskoeffizient D_{12} einer Mischung von Gasen "1" und "2" nicht von der molaren Zusammensetzung abhängig. Diese Abhängigkeit tritt erst bei Berechnung in zweiter Näherung auf^{**)}. Man findet für den Diffusionskoeffizienten D_{12} nach Einsetzen der Konstanten in die allgemeine Formel

^{*)} Der dort verwendete Index "1" als Hinweis auf das Ergebnis in erster Näherung wird hier der Einfachheit halber weggelassen.

^{**)} Bei der Beschreibung binärer Mischungen durch ein Lennard-Jones-(12,6)-Potential liegen die Korrekturfaktoren meist bei maximal 3% /78/.

<u>Symbol</u>	<u>Bezeichnung</u>	<u>Dimension</u>	<u>s. Gleich.</u>	<u>s. Tabelle</u>
p	Druck	mbar		
T	Temperatur	K		
M	Molmassen	g/mol		4.2
c	Molenbruch	-		
C_p, C_v	spez. Mol- wärmen	J/mol K	4.16	4.2
σ	Stoßradius	$\text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$	4.4, 4.5	4.2
ϵ	Potential- tiefe	J	4.4, 4.5	4.2
T^*	red. Tempe- ratur	-	4.7	
$\Omega^{(1,s)*}(T^*)$	red. Stoßin- tegral	-	4.8	
A^*, B^*, C^*	red. Stoßin- tegralver- hältnis	-	4.10	
D	Diffusions- koeffizient	cm^2/sec	4.11	4.3, 4.4
λ	Wärmeleitungs- koeffizient	mW/cm K	4.12, 4.13	4.3, 4.4
α	Thermodiffu- sionsfaktor	-	4.15	4.3, 4.4

Bemerkung: Größen ohne oder mit nur einem Index gelten für die reinen Komponenten; Größen mit Index "12" gelten für die Wechselwirkung verschiedenartiger Teilchen

Tabelle 4.1: Symbole in Abschnitt 4.1.2.2.

$$D_{12} = 2.6628 \frac{\sqrt{T^3(M_1+M_2)/(2M_1M_2)}}{p \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)} \quad (4.11)$$

(Natürlich impliziert diese Gleichung nur Stöße zwischen verschiedenartigen Molekülen. Setzt man $M_1 = M_2 = M$, $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon$ und $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$, so ergibt sich der Selbstdiffusionskoeffizient für ein reines Gas).

4.1.2.2.2 Der Wärmeleitungskoeffizient λ

Der Wärmeleitungskoeffizient λ ist für reine Gase in erster Näherung durch die Beziehung

$$\tilde{\lambda} = 0.8328 \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)} \quad (4.12)$$

gegeben. Diese Formel ist nach A. Eucken /81/ nur für monoatomare Gase gültig. Für polyatomare Gase berücksichtigt man den Energietransfer zwischen Translations- und inneren Freiheitsgraden näherungsweise durch den Korrekturfaktor $\frac{4}{15} \frac{C_v}{R} + \frac{3}{5}$, so daß man

$$\lambda = 0.8328 \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)} \left(\frac{4}{15} \frac{C_v}{R} + \frac{3}{5} \right) \quad (4.12a)$$

anschreiben kann. (Für ein einatomiges Gas gilt $C_v = \frac{3}{2} R$, so daß sich wieder Gl. (4.12) ergibt.

In binären Gasgemischen muß der Beitrag $\tilde{\lambda}_{12}$, der durch die Wechselwirkung unterschiedlicher Moleküle zustande kommt, mit berücksichtigt werden:

$$\tilde{\lambda}_{12} = 0.8328 \frac{\sqrt{T(M_1+M_2)/(2M_1M_2)}}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)*}(T_{12}^*)} \quad (4.13)$$

Im Falle der Anwesenheit polyatomarer Gase ist in Analo-

gie zu (4.12a) ein Korrekturfaktor anzubringen. Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit des Gemisches gestaltet sich dann ziemlich aufwendig. Die Formeln lauten:

$$\lambda_{\text{mix}} = \frac{1 + Z}{X + Y} \quad (4.14)$$

mit

$$X = \frac{c_1^2}{\lambda_1} + \frac{2c_1c_2}{\lambda_{12}} + \frac{c_2^2}{\lambda_2} \quad (4.14a)$$

$$Y = \frac{c_1^2}{\lambda_1} U^{(1)} + \frac{2c_1c_2}{\lambda_{12}} U^{(Y)} + \frac{c_2^2}{\lambda_2} U^{(2)} \quad (4.14b)$$

$$Z = c_1^2 U^{(1)} + 2c_1c_2 U^{(Z)} + c_2^2 U^{(2)} \quad (4.14c)$$

$$U^{(1)} = \frac{4}{15} A_{12}^* - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right) \frac{M_1}{M_2} + \frac{1}{2} \frac{(M_1 - M_2)^2}{M_1 M_2} \quad (4.14d)$$

$$U^{(2)} = \frac{4}{15} A_{12}^* - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right) \frac{M_2}{M_1} + \frac{1}{2} \frac{(M_2 - M_1)^2}{M_2 M_1} \quad (4.14e)$$

$$U^{(Y)} = \frac{4}{15} A_{12}^* \frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1 M_2} \frac{\lambda_{12}^2}{\lambda_1 \lambda_2} - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right) - \frac{5}{32 A_{12}^*} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* - 5 \right) \frac{(M_1 - M_2)^2}{M_1 M_2} \quad (4.14f)$$

$$U^{(Z)} = \frac{4}{15} A_{12}^* \left[\frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1 M_2} \left(\frac{\lambda_{12}}{\lambda_1} + \frac{\lambda_{12}}{\lambda_2} \right) - 1 \right] - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right) \quad (4.14g)$$

4.1.2.2.3 Der Thermodiffusionsfaktor α

Das Thermodiffusionsverhältnis $k_T = \alpha c_1 c_2$ ist - wie schon früher betont - stark konzentrationsabhängig. Der Thermodiffusionsfaktor hängt dagegen nur noch schwach von den Molenbrüchen c_1 und c_2 ab. α wird in der Rechnung als externe temperaturabhängige Größe verwendet, während die Änderung des Faktors $c_1 c_2 = c(1-c)$ Bestandteil der Rechnung ist. Der Einfluß der Konzentrationsänderung auf den Thermodiffusionsfaktor wird in der numerischen Berechnung nicht berücksichtigt. J.O. Hirschfelder /78/ gibt die Formeln für k_T an, aus denen (einfach durch Weglassen des Produktes $c_1 c_2$) die für den Thermodiffusionsfaktor α gewonnen werden können:

$$\alpha = \frac{6C_{12}^* - 5}{6\lambda_{12}} \frac{s^{(1)}c_1 - s^{(2)}c_2}{X + Y} \quad (4.15)$$

mit

$$s^{(1)} = \frac{M_1 + M_2}{2M_2} \frac{\lambda_{12}}{\lambda_1} - \frac{15}{4A_{12}} \left(\frac{M_2 - M_1}{2M_1} \right) - 1 \quad (4.15a)$$

$$s^{(2)} = \frac{M_1 + M_2}{2M_1} \frac{\lambda_{12}}{\lambda_2} - \frac{15}{4A_{12}} \left(\frac{M_1 - M_2}{2M_2} \right) - 1 \quad (4.15b)$$

X und Y aus (4.14a) und (4.14b).

Damit ist die Berechnung von α möglich. Es ist allerdings anzumerken, daß α derjenige der Transportkoeffizienten ist, bei dem die Vernachlässigung von Effekten höherer Ordnung den größten Fehler zur Folge hat.

Es gilt, daß für positives α der Diffusionsstrom die schweren Teilchen in der kühlen Zone anreichert. Dies ist zweifelsohne der Regelfall. Es kann jedoch durchaus ein Vor-

zeichenwechsel von α auftreten. Dieser Vorzeichenwechsel wurde an verschiedenen Mischungen nachgewiesen, z.B. an Ar/N_2 -Gemischen bei einer Temperatur von ca. 115 K /82/ oder an verschiedenen isotopen CO_2 -Gemischen bei 300-400 K /83/. In dem Buch von L.E. Grew und T.L. Ibbs /80/ wird ferner gezeigt, daß α auffallend von der Wahl des Wechselwirkungsgesetzes abhängt: Bei der Annahme einer reinen Abstoßungskraft umgekehrt proportional zur fünften Potenz des Abstandes würde der Effekt der Thermo-diffusion verschwinden ($\alpha = 0$). Legt man das Modell harter Kugeln zu Grunde, so erhält man den maximalen Wert für α , der erwartungsgemäß von der Temperatur unabhängig ist. Dennoch ist unter Verwendung eines Lennard-Jones-(12,6)-Potentials in vielen Fällen befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden worden.

4.1.2.2.2.4 Die molaren spezifischen Wärmen C_p und C_v

Obgleich die spezifischen Wärmen nicht den Transportkoeffizienten zuzurechnen sind, soll doch in diesem Abschnitt kurz auf ihre Bestimmung für Gasgemische eingegangen werden. Zu ihrer Berechnung kann von der Annahme eines Gemisches idealer Gase ausgegangen werden. Dann gilt für die molare innere Energie U_{MIX} bzw. die Enthalpie H_{MIX}

$$U_{\text{MIX}} = \sum_i c_i U_i \quad \text{bzw.} \quad H_{\text{MIX}} = \sum_i c_i H_i \quad (4.16)$$

Da andererseits gilt

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad \text{und} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (4.16a)$$

kann $C_{v\text{MIX}} = \sum_i c_i C_{vi}$ bzw. $C_{p\text{MIX}} = \sum_i c_i C_{pi}$ angewendet werden. Eine Berücksichtigung des nichtidealen Verhaltens

durch Einbeziehen des zweiten Virialkoeffizienten in die Rechnung ist möglich /78/, soll aber hier unterbleiben. Im betrachteten Modell sind C_p und C_v damit temperaturunabhängig.

4.1.2.2.3 Die explizite Berechnung der Transportkoeffizienten

Um die Zahlenwerte für die Transportkoeffizienten zu erhalten, werden mit Hilfe der aus der Literatur gewonnenen Potentialparameter (siehe Tabelle 4.2) die Transportkoeffizienten der reinen Gase für verschiedene Temperaturen bestimmt. Die Koeffizienten der speziellen Gasgemische berechnet man hieraus mit einem simplen Rechenprogramm. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4.3a - 4.3e und Abb. (4.7a) - (4.7c) zusammengefaßt.

a) Reine Substanzen

	<u>SF₆</u>	<u>He</u>	<u>Ne</u>	<u>Ar</u>	<u>Kr</u>	<u>Xe</u>
M ^{*)} g/mol	146.05 ⁸⁴⁾	4.0026 ⁸⁴⁾	20.183 ⁸⁴⁾	39.948 ⁸⁴⁾	83.80 ⁸⁴⁾	131.30 ⁸⁴⁾
σ Å	6.5 ⁸⁷⁾	2.57 ⁸⁸⁾	2.75 ⁸⁸⁾	3.45 ⁸⁹⁾	3.69 ⁹⁰⁾	4.06 ⁹⁰⁾
ε/k K	170 ⁸⁷⁾	10.8 ⁸⁸⁾	35.8 ⁸⁸⁾	120.0 ⁸⁹⁾	174.3 ⁹⁰⁾	225.3 ⁹⁰⁾
C _p J/mol K	97.24 ⁸⁵⁾	20.80 ⁸⁶⁾	20.80 ⁸⁶⁾	20.80 ⁸⁶⁾	20.80 ⁸⁶⁾	20.80 ⁸⁶⁾
	(11.7R)	(2.5R)	(2.5R)	(2.5R)	(2.5R)	(2.5R)
C _v J/mol K	88.93	12.49	12.49	12.49	12.49	12.49
	(10.7R)	(1.5R)	(1.5R)	(1.5R)	(1.5R)	(1.5R)

b) Gemische (1:2)

	<u>SF₆/He</u>	<u>SF₆/Ne</u>	<u>SF₆/Ar</u>	<u>SF₆/Kr</u>	<u>SF₆/Xe</u>
σ ₁₂ Å	4.5	4.6	5.0	5.1	5.3
ε ₁₂ /k K	42.8	78.0	142.8	172.1	195.7
C _p J/mol K	46.28	46.28	46.28	46.28	46.28
	(5.57R)	(5.57R)	(5.57R)	(5.57R)	(5.57R)
C _v J/mol K	37.97	37.97	37.97	37.97	37.97
	(4.57R)	(4.57R)	(4.57R)	(4.57R)	(4.57R)

*) mittlere Molmassen

Tabelle 4.2: Eingabe-Parameter zur Berechnung der Transportkoeffizienten

$c_1 = 0.333$ $M_1 = 146.05$ $\epsilon_1 = 6.5$ $A \epsilon_1/k = 170$ K $c_{v1} = 10.7$ R
 $c_{12} = 4.5$ $A \epsilon_{12}/k = 42.8$ K $c_{12}^* = 4.57$ R
 $c_2 = 0.667$ $M_2 = 4.0026$ $\epsilon_2 = 2.57$ $A \epsilon_2/k = 10.8$ K $c_{v2} = 1.5$ R

T.	T^*	$\Omega^{(1,2)*}$	λ_1	T_2^*	$\Omega_2^{(1,2)*}$	λ_2	T_{12}^*	$\Omega_{12}^{(1,2)*}$	λ_{12}	A_{12}^*	B_{12}^*	C_{12}^*	$U^{(1)}$	$U^{(2)}$	$U(Y)$	$U(Z)$	$S^{(1)}$	$S^{(2)}$	X	Y	Z	D_{12}	λ_{mix}	α_{mix}
300	1.76	1.422	0.058	27.78	0.712	1.533	7.01	0.790	0.872	1.105	1.092	0.939	6.54	17.54	18.98	29.75	147.02	-61.04	2.76	31.64	21.75	7.76	0.661	0.519
400	2.35	1.115	0.101	37.04	0.679	1.856	9.35	0.751	0.833	1.109	1.092	0.943	6.54	17.55	17.53	25.74	119.79	-60.82	2.03	23.52	19.96	12.57	0.821	0.538
500	2.94	1.044	0.120	46.30	0.657	2.144	11.68	0.724	0.805	1.113	1.093	0.945	6.54	17.55	17.35	25.34	116.70	-60.61	1.73	20.05	19.79	18.22	0.954	0.547
600	3.53	0.998	0.138	55.56	0.640	2.411	14.02	0.703	0.783	1.115	1.093	0.947	6.54	17.55	17.22	25.01	114.32	-60.50	1.52	17.63	19.64	24.67	1.078	0.556
700	4.12	0.964	0.154	64.31	0.625	2.667	16.36	0.685	0.766	1.117	1.094	0.947	6.53	17.55	17.12	24.39	113.10	-60.39	1.37	15.86	19.59	31.90	1.195	0.556
800	4.71	0.933	0.170	74.07	0.612	2.912	18.69	0.671	0.751	1.119	1.094	0.948	6.53	17.55	17.04	24.74	111.77	-60.29	1.25	14.45	19.52	39.79	1.307	0.561
900	5.29	0.917	0.184	83.33	0.602	3.140	21.03	0.659	0.738	1.120	1.094	0.948	6.53	17.55	17.02	24.70	111.46	-60.23	1.15	13.37	19.51	48.35	1.412	0.561
1000	5.38	0.899	0.198	92.59	0.592	3.365	23.36	0.648	0.727	1.121	1.094	0.948	6.53	17.55	16.97	24.64	110.82	-60.18	1.07	12.46	19.48	57.58	1.513	0.561
1100	6.47	0.884	0.211	101.85	0.584	3.578	25.70	0.639	0.717	1.123	1.095	0.948	6.53	17.55	16.95	24.63	110.60	-60.13	1.01	11.69	19.47	67.37	1.612	0.561
1200	7.05	0.871	0.224	111.11	0.576	3.789	28.04	0.630	0.707	1.124	1.095	0.948	6.53	17.55	16.91	24.62	110.23	-60.08	0.95	11.03	19.46	77.86	1.708	0.561
1300	7.65	0.860	0.236	120.37	0.569	3.992	30.37	0.622	0.699	1.125	1.095	0.948	6.53	17.55	16.88	24.63	109.99	-59.97	0.90	10.47	19.47	83.92	1.800	0.561
1400	8.24	0.850	0.248	129.63	0.562	4.194	32.71	0.615	0.692	1.125	1.095	0.948	6.53	17.55	16.90	24.64	110.12	-59.87	0.86	9.96	19.47	100.51	1.891	0.561
1500	8.32	0.841	0.259	138.89	0.557	4.381	35.05	0.609	0.685	1.126	1.096	0.948	6.52	17.55	16.88	24.68	110.17	-59.57	0.82	9.54	19.48	112.56	1.976	0.561
1600	9.41	0.832	0.270	148.15	0.551	4.574	37.38	0.603	0.678	1.126	1.096	0.948	6.52	17.55	16.89	24.65	110.15	-59.52	0.79	9.14	19.49	125.24	2.065	0.561
1700	10.000	0.824	0.281	157.41	0.547	4.749	39.72	0.597	0.672	1.127	1.096	0.948	6.52	17.55	16.84	24.65	109.87	-59.92	0.76	8.79	19.48	138.54	2.146	0.561
1800	10.590	0.817	0.292	166.67	0.542	4.931	42.06	0.592	0.667	1.127	1.096	0.948	6.52	17.55	16.84	24.65	109.74	-59.87	0.73	8.46	19.48	152.22	2.228	0.561
1900	11.140	0.810	0.303	175.93	0.536	5.123	44.39	0.587	0.661	1.127	1.096	0.948	6.52	17.55	16.84	24.65	109.74	-59.37	0.70	8.15	19.48	166.43	2.313	0.561
2000	11.760	0.804	0.313	185.19	0.532	5.296	46.73	0.582	0.656	1.128	1.096	0.948	6.52	17.55	16.84	24.69	109.85	-59.37	0.68	7.89	19.48	181.34	2.392	0.561

Tabelle 4.3a: Transportkoeffizienten SF₆/He, 1:2, p = 40 mbar

$$c_1 = 0.333 \quad M_1 = 146.05 \quad c'_1 = 6.5 \quad A \quad \varepsilon_1/k = 170 \quad K \quad \omega_1 = 10.7 \quad R$$
$$c_2 = 0.667 \quad M_2 = 20.183 \quad c'_2 = 2.75 \quad A \quad \varepsilon_2/k = 35.8 \quad K \quad \omega_2 = 1.5 \quad R$$

T.	T_1^+	$\Omega_{12}^{(12)*}$	λ_1	T_2^*	$\Omega_{12}^{(12)*}$	λ_2	T_{12}^*	$\Omega_{12}^{(12)*}$	λ_{12}	A_{12}^*	θ_{12}^*	C_{12}^*	$U(1)$	$U(2)$	$U(V)$	$U(z)$	$\xi^{(1)}$	$\xi^{(2)}$	X	Y	Z	D_{12}	λ_{mix}	α_{mix}
300	1.76	1.422	0.068	8.38	0.847	0.501	3.85	0.893	0.978	0.213	1.096	1.096	0.922	0.79	2.94	2.43	3.16	13.37	-11.43	4.60	8.96	2.80	3.07	0.371
400	2.35	1.115	0.101	11.17	0.810	0.505	5.13	0.839	0.922	0.261	1.100	1.093	0.932	0.80	2.94	2.28	2.77	11.11	-11.38	3.54	6.91	2.63	5.03	0.409
500	2.94	1.044	0.120	13.97	0.784	0.699	6.41	0.803	0.886	0.304	1.104	1.093	0.938	0.80	2.94	2.27	2.74	10.90	-11.34	3.02	5.92	2.61	7.35	0.431
600	3.53	0.998	0.138	16.76	0.763	0.787	7.69	0.777	0.859	0.343	1.106	1.092	0.941	0.80	2.94	2.25	2.71	10.70	-11.32	2.66	5.22	2.60	9.99	0.442
700	4.12	0.964	0.154	19.55	0.746	0.869	8.97	0.756	0.838	0.380	1.109	1.092	0.943	0.80	2.94	2.25	2.70	10.62	-11.29	2.40	4.71	2.60	12.93	0.449
800	4.71	0.938	0.170	22.35	0.731	0.948	10.26	0.739	0.821	0.414	1.111	1.092	0.944	0.80	2.94	2.24	2.68	10.48	-11.28	2.19	4.30	2.59	16.17	0.453
900	5.29	0.917	0.184	25.14	0.719	1.022	11.54	0.725	0.807	0.447	1.113	1.093	0.945	0.80	2.94	2.23	2.68	10.46	-11.26	2.03	3.98	2.59	19.66	0.457
1000	5.88	0.899	0.198	27.93	0.708	1.094	12.82	0.713	0.794	0.479	1.114	1.093	0.946	0.80	2.94	2.23	2.68	10.41	-11.25	1.89	3.71	2.59	23.42	0.460
1100	6.47	0.884	0.211	30.73	0.698	1.164	14.10	0.702	0.783	0.510	1.115	1.093	0.947	0.80	2.94	2.22	2.67	10.36	-11.23	1.68	3.29	2.58	27.44	0.464
1200	7.06	0.871	0.224	33.52	0.690	1.230	15.38	0.692	0.773	0.539	1.116	1.093	0.947	0.80	2.94	2.22	2.67	10.36	-11.22	1.59	3.12	2.59	31.72	0.464
1300	7.65	0.860	0.236	36.31	0.681	1.297	16.67	0.683	0.764	0.568	1.117	1.094	0.947	0.80	2.94	2.22	2.67	10.36	-11.22	1.59	3.12	2.59	36.23	0.464
1400	8.24	0.850	0.248	39.11	0.674	1.360	17.95	0.675	0.755	0.596	1.118	1.094	0.948	0.80	2.94	2.22	2.67	10.34	-11.21	1.52	2.97	2.59	40.98	0.468
1500	8.82	0.841	0.259	41.90	0.667	1.423	19.23	0.668	0.748	0.623	1.119	1.094	0.948	0.80	2.94	2.22	2.68	10.35	-11.20	1.45	2.84	2.59	45.92	0.468
1600	9.41	0.832	0.270	44.69	0.661	1.483	20.51	0.662	0.741	0.649	1.120	1.094	0.948	0.80	2.94	2.21	2.68	10.34	-11.19	1.40	2.73	2.59	51.05	0.468
1700	10.00	0.824	0.281	47.49	0.655	1.542	21.79	0.655	0.734	0.676	1.120	1.094	0.948	0.80	2.94	2.22	2.68	10.35	-11.19	1.34	2.62	2.59	56.50	0.467
1800	10.59	0.817	0.292	50.28	0.649	1.602	23.08	0.649	0.728	0.701	1.121	1.094	0.948	0.80	2.94	2.21	2.68	10.33	-11.18	1.29	2.52	2.59	62.13	0.467
1900	11.18	0.810	0.303	53.07	0.644	1.658	24.36	0.644	0.722	0.726	1.122	1.095	0.948	0.80	2.94	2.21	2.68	10.31	-11.17	1.25	2.43	2.60	67.90	0.467
2000	11.76	0.804	0.313	55.87	0.639	1.715	25.64	0.639	0.717	0.750	1.122	1.095	0.948	0.80	2.94	2.21	2.68	10.31	-11.17	1.21	2.35	2.60	73.91	0.467

Tabelle 4.3b: Transportkoeffizienten SF₆/Ne, 1:2, p = 40 mbar

$$c_1 = 0.333 \quad M_1 = 146.05 \quad \epsilon_1 = 6.5 \text{ \AA} \quad \epsilon_1/k = 170 \text{ K} \quad c_{v1} = 10.7 \text{ R}$$

$$c_2 = 0.667 \quad M_2 = 39.948 \quad \epsilon_2 = 3.45 \text{ \AA} \quad \epsilon_2/k = 120 \text{ K} \quad c_{v2} = 1.5 \text{ R}$$

T	T_1^*	$\Omega_{(1,1)}^*$	λ_1	T_2^*	$\Omega_{(2,2)}^*$	λ_2	T_{12}^*	$\Omega_{(1,2)}^*$	$\Omega_{(2,1)}^*$	λ_{12}	A_{12}	B_{12}	C_{12}	$U^{(1)}$	$U^{(2)}$	$U^{(Y)}$	$U^{(Z)}$	$S^{(1)}$	$S^{(2)}$	X	Y	Z	D ₁₂	λ_{mix}	α_{mix}
300	1.76	1.422	0.068	2.50	1.094	0.176	2.10	1.059	1.157	0.115	1.092	1.117	0.868	0.13	1.17	0.81	0.79	4.18	-5.14	8.02	6.31	0.89	1.65	0.132	0.160
400	2.35	1.115	0.101	3.33	1.012	0.219	2.80	0.968	1.058	0.145	1.093	1.104	0.907	0.14	1.17	0.75	0.68	3.59	-5.13	6.19	4.85	0.84	2.78	0.166	0.212
500	2.94	1.044	0.120	4.17	0.962	0.258	3.50	0.901	1.000	0.171	1.094	1.098	0.918	0.15	1.17	0.76	0.67	3.56	-5.13	5.25	4.13	0.84	4.17	0.196	0.243
600	3.53	0.998	0.138	5.00	0.927	0.293	4.20	0.876	0.960	0.196	1.097	1.095	0.925	0.15	1.17	0.76	0.67	3.55	-5.11	4.59	3.63	0.84	5.64	0.223	0.261
700	4.12	0.964	0.154	5.83	0.901	0.326	4.90	0.847	0.931	0.218	1.099	1.094	0.930	0.15	1.18	0.76	0.67	3.53	-5.11	4.12	3.26	0.84	7.35	0.249	0.275
800	4.71	0.938	0.170	6.67	0.880	0.357	5.60	0.824	0.907	0.239	1.101	1.093	0.935	0.15	1.18	0.76	0.67	3.51	-5.10	3.76	2.98	0.84	9.23	0.273	0.289
900	5.29	0.917	0.184	7.50	0.863	0.386	6.30	0.805	0.889	0.259	1.103	1.093	0.937	0.16	1.18	0.76	0.67	3.50	-5.09	3.47	2.75	0.84	11.27	0.295	0.293
1000	5.88	0.899	0.198	8.33	0.848	0.414	7.00	0.790	0.873	0.278	1.105	1.092	0.939	0.16	1.18	0.76	0.67	3.50	-5.07	3.23	2.57	0.84	13.45	0.317	0.299
1100	6.47	0.884	0.211	9.17	0.835	0.441	7.70	0.776	0.859	0.296	1.107	1.092	0.941	0.16	1.18	0.76	0.67	3.50	-5.07	3.04	2.41	0.84	15.80	0.337	0.304
1200	7.06	0.871	0.224	10.00	0.824	0.467	8.40	0.765	0.847	0.313	1.108	1.092	0.942	0.16	1.18	0.76	0.67	3.48	-5.07	2.87	2.27	0.84	18.26	0.358	0.307
1300	7.65	0.860	0.236	10.83	0.814	0.492	9.10	0.754	0.836	0.330	1.109	1.092	0.943	0.16	1.18	0.76	0.67	3.48	-5.06	2.72	2.16	0.84	20.86	0.377	0.309
1400	8.24	0.850	0.248	11.67	0.805	0.516	9.80	0.745	0.827	0.347	1.110	1.092	0.944	0.16	1.18	0.76	0.67	3.48	-5.06	2.59	2.06	0.84	23.63	0.396	0.311
1500	8.82	0.841	0.259	12.50	0.797	0.539	10.50	0.736	0.818	0.363	1.111	1.093	0.945	0.16	1.18	0.76	0.67	3.49	-5.05	2.48	1.97	0.84	26.52	0.413	0.314
1600	9.41	0.832	0.270	13.33	0.789	0.563	11.20	0.729	0.810	0.378	1.112	1.093	0.945	0.16	1.18	0.76	0.67	3.48	-5.05	2.38	1.88	0.84	29.50	0.432	0.314
1700	10.00	0.824	0.281	14.17	0.782	0.585	11.90	0.721	0.803	0.393	1.113	1.093	0.946	0.16	1.18	0.76	0.67	3.48	-5.05	2.29	1.81	0.84	32.66	0.449	0.317
1800	10.59	0.817	0.292	15.00	0.775	0.608	12.61	0.715	0.796	0.408	1.114	1.093	0.946	0.16	1.18	0.76	0.67	3.48	-5.04	2.20	1.74	0.84	35.89	0.467	0.317
1900	11.18	0.810	0.303	15.83	0.769	0.629	13.31	0.708	0.789	0.423	1.115	1.093	0.947	0.16	1.10	0.75	0.67	3.47	-5.04	2.12	1.68	0.84	39.30	0.483	0.319
2000	11.76	0.804	0.313	16.67	0.764	0.650	14.01	0.702	0.783	0.438	1.115	1.093	0.947	0.16	1.18	0.76	0.67	3.48	-5.04	2.05	1.63	0.84	42.81	0.500	0.318

Tabelle 4.3c: Transportkoeffizienten SF₆/Ar, 1:2, p = 40 mbar

T	$c_1 = 0.333$ $M_1 = 146.05$ $\delta_1 = 6.5 \text{ \AA}$ $\varepsilon_1/k = 170 \text{ K}$ $C_{v1} = 10.7 \text{ R}$ $c_2 = 0.667$ $M_2 = 83.80$ $\delta_2 = 5.1 \text{ \AA}$ $\varepsilon_2/k = 172.1 \text{ K}$ $C_{v2} = 4.57 \text{ R}$ $c_2 = 0.667$ $M_2 = 83.80$ $\delta_2 = 3.69 \text{ \AA}$ $\varepsilon_2/k = 174.3 \text{ K}$ $C_{v2} = 1.5 \text{ R}$																								
	T_1^+	$\Omega_1^{(2,2)+}$	λ_1	T_2^*	$\Omega_2^{(4,2)+}$	λ_2	T_{12}^*	$\Omega_{12}^{(1,2)+}$	λ_{12}	A_{12}^v	B_{12}^e	C_{12}^*	$U^{(1)}$	$U^{(2)}$	$U^{(v)}$	$U^{(z)}$	$\zeta^{(1)}$	$\zeta^{(2)}$	x	y	z	D_{12}	λ_{mix}	α_{mix}	
300	1.76	1.422	0.068	1.72	1.244	0.093	1.74	1.132	1.238	0.079	1.094	1.130	0.874	-0.089	0.273	0.105	0.135	1.324	-1.605	12.034	1.743	0.171	1.14	0.085	0.056
400	2.35	1.115	0.101	2.29	1.124	0.117	2.32	1.025	1.119	0.101	1.092	1.112	0.895	-0.083	0.274	0.071	0.081	1.103	-1.596	9.299	1.264	0.149	1.94	0.109	0.083
500	2.94	1.044	0.120	2.87	1.051	0.142	2.91	0.947	1.047	0.120	1.093	1.102	0.909	-0.080	0.275	0.069	0.092	1.103	-1.609	7.759	1.044	0.154	2.93	0.131	0.103
600	3.53	0.998	0.138	3.44	1.004	0.163	3.49	0.914	1.000	0.138	1.094	1.098	0.917	-0.078	0.276	0.071	0.092	1.102	-1.607	6.752	0.918	0.155	3.99	0.151	0.114
700	4.12	0.964	0.154	4.02	0.969	0.182	4.07	0.881	0.966	0.155	1.096	1.096	0.924	-0.077	0.277	0.075	0.093	1.109	-1.601	6.030	0.836	0.156	5.21	0.168	0.122
800	4.71	0.938	0.170	4.59	0.943	0.200	4.65	0.856	0.940	0.170	1.098	1.094	0.929	-0.075	0.278	0.073	0.093	1.099	-1.600	5.489	0.760	0.156	6.56	0.185	0.129
900	5.29	0.917	0.184	5.16	0.921	0.218	5.23	0.835	0.919	0.184	1.100	1.093	0.933	-0.075	0.278	0.072	0.096	1.098	-1.602	5.058	0.697	0.153	8.02	0.201	0.135
1000	5.88	0.899	0.198	5.74	0.903	0.234	5.81	0.818	0.901	0.198	1.102	1.093	0.935	-0.074	0.279	0.073	0.096	1.097	-1.598	4.705	0.653	0.159	9.59	0.216	0.137
1100	6.47	0.884	0.211	6.31	0.888	0.249	6.39	0.803	0.886	0.211	1.104	1.093	0.938	-0.074	0.279	0.074	0.096	1.095	-1.595	4.418	0.616	0.159	11.27	0.230	0.141
1200	7.06	0.871	0.224	6.88	0.875	0.264	6.97	0.790	0.873	0.224	1.105	1.092	0.939	-0.073	0.280	0.075	0.096	1.095	-1.593	4.163	0.583	0.159	13.05	0.244	0.142
1300	7.65	0.860	0.236	7.46	0.863	0.279	7.55	0.779	0.862	0.236	1.106	1.092	0.940	-0.073	0.280	0.074	0.098	1.094	-1.594	3.947	0.552	0.160	14.92	0.259	0.143
1400	8.24	0.850	0.248	8.03	0.853	0.293	8.13	0.769	0.852	0.248	1.107	1.092	0.942	-0.072	0.280	0.074	0.098	1.093	-1.592	3.754	0.526	0.160	16.89	0.271	0.146
1500	8.82	0.841	0.259	8.61	0.844	0.307	8.72	0.760	0.842	0.260	1.108	1.092	0.943	-0.072	0.281	0.076	0.099	1.098	-1.591	3.586	0.505	0.161	18.96	0.284	0.147
1600	9.41	0.832	0.270	9.18	0.835	0.320	9.30	0.751	0.834	0.271	1.109	1.092	0.943	-0.072	0.281	0.076	0.100	1.097	-1.590	3.440	0.485	0.161	21.13	0.296	0.147
1700	10.00	0.824	0.281	9.75	0.828	0.333	9.88	0.744	0.826	0.282	1.110	1.092	0.944	-0.072	0.281	0.076	0.100	1.096	-1.588	3.306	0.467	0.162	23.36	0.308	0.148
1800	10.59	0.817	0.292	10.33	0.820	0.346	10.46	0.737	0.819	0.292	1.111	1.092	0.945	-0.071	0.281	0.074	0.101	1.091	-1.590	3.187	0.447	0.162	25.70	0.320	0.150
1900	11.18	0.810	0.303	10.90	0.813	0.358	11.04	0.730	0.812	0.303	1.112	1.093	0.945	-0.071	0.282	0.075	0.100	1.090	-1.587	3.075	0.433	0.162	28.14	0.331	0.149
2000	11.76	0.804	0.313	11.47	0.807	0.370	11.62	0.724	0.806	0.313	1.113	1.093	0.945	-0.071	0.282	0.075	0.100	1.089	-1.586	2.976	0.420	0.162	30.64	0.342	0.149

Tabelle 4.3d: Transportkoeffizienten SF₆/Kr, 1:2, p = 40 mbar

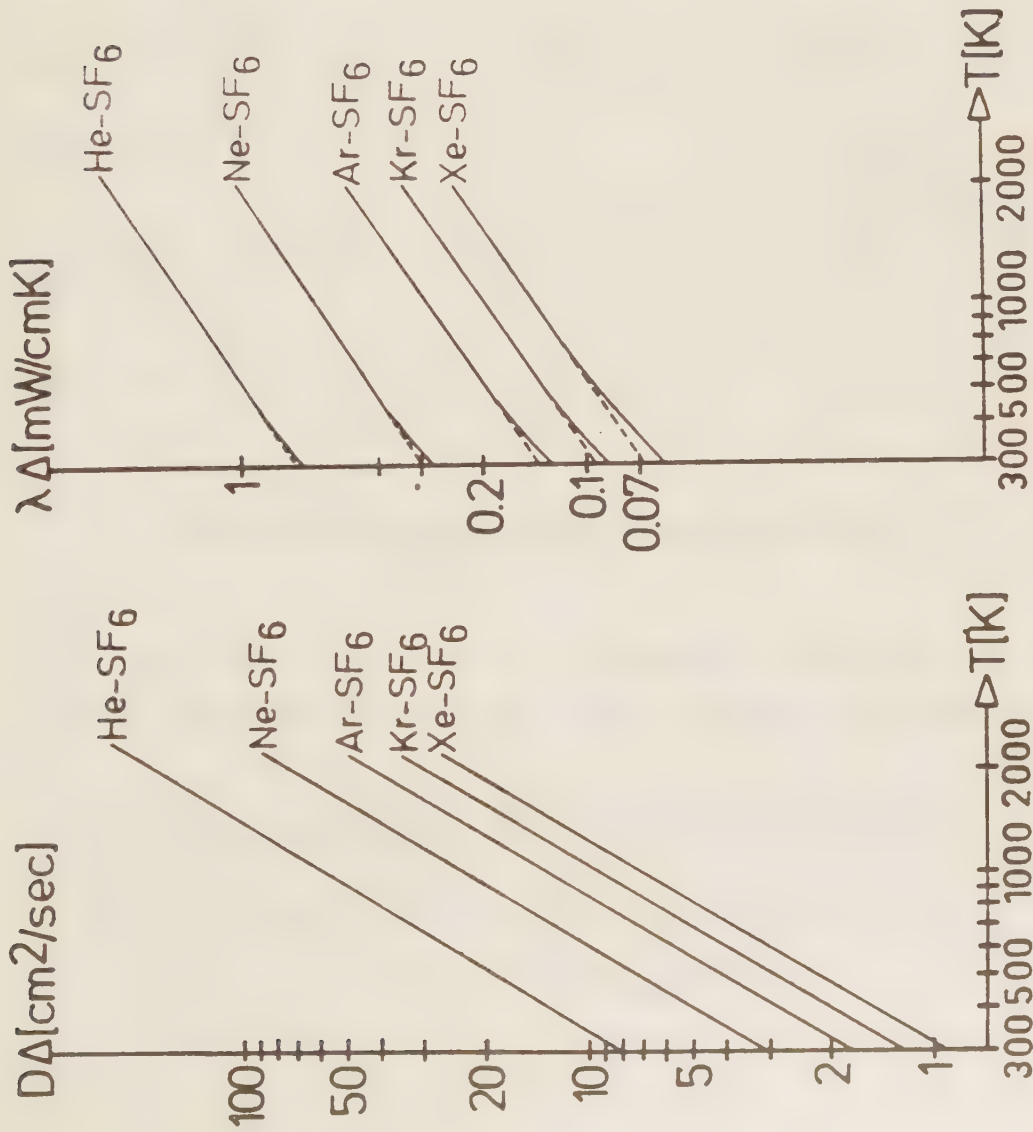
$$c_1 = 0.333 \quad M_1 = 146.05 \quad d_1 = 6.5 \text{ \AA} \quad \varepsilon_1/k = 170 \text{ K} \quad C_{v1} = 10.7 \text{ R}$$

$$c_2 = 0.667 \quad M_2 = 131.30 \quad d_2 = 4.06 \text{ \AA} \quad \varepsilon_2/k = 225.3 \text{ K} \quad C_{v2} = 1.5 \text{ R}$$

$$G_{12} = 5.3 \text{ \AA} \quad \varepsilon_{12}/k = 195.7 \text{ K} \quad C_{v12} = 4.57 \text{ R}$$

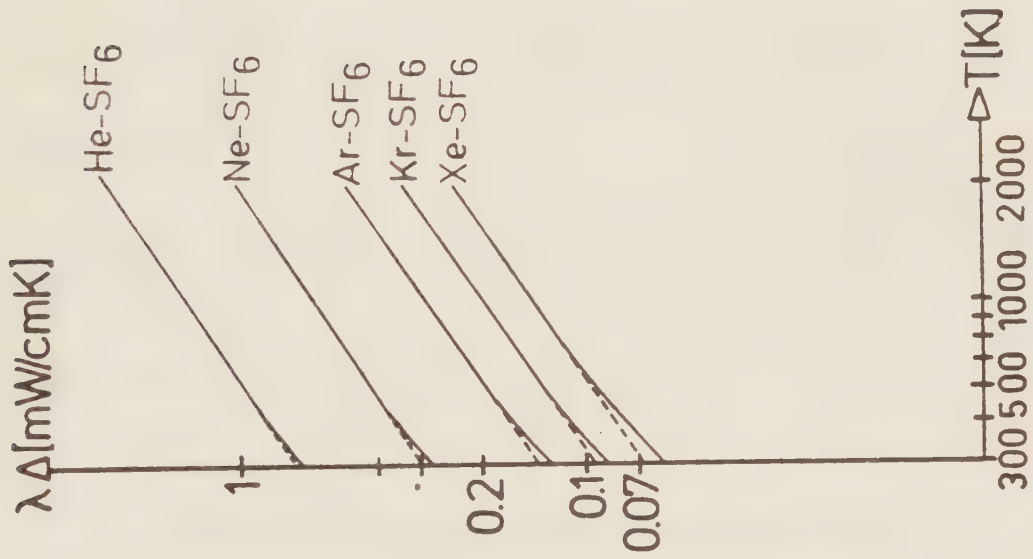
T	T*	$\Omega_1^{(2,2)*}$	λ_1	T*	$\Omega_2^{(2,2)*}$	λ_2	T*	$\Omega_{12}^{(2,2)*}$	λ_{12}	A*	C*	B*	C*	U(1)	U(2)	U(V)	U(Z)	S(1)	S(2)	X	Y	Z	D ₁₂	λ_{mix}	α_{mix}
300	1.76	1.422	0.068	1.33	1.387	0.055	1.53	1.189	1.305	0.061	1.097	1.141	0.865	-0.048	0.018	-0.016	-0.076	0.120	-0.139	17.002	-0.049	-0.031	0.88	0.057	0.0041
400	2.35	1.115	0.101	1.78	1.227	0.072	2.04	1.069	1.168	0.079	1.092	1.119	0.886	-0.045	0.021	-0.053	-0.104	0.001	-0.151	12.900	-0.218	-0.042	1.51	0.076	0.0053
500	2.94	1.044	0.120	2.22	1.135	0.087	2.55	1.007	1.087	0.094	1.093	1.108	0.901	-0.042	0.023	-0.054	-0.097	0.001	-0.167	10.764	-0.175	-0.037	2.44	0.091	0.0076
600	3.53	0.998	0.138	2.66	1.074	0.101	3.07	0.944	1.033	0.109	1.093	1.101	0.911	-0.040	0.024	-0.051	-0.093	0.007	-0.168	9.284	-0.132	-0.035	3.14	0.105	0.0089
700	4.12	0.964	0.154	3.11	1.029	0.113	3.58	0.908	0.994	0.122	1.094	1.097	0.919	-0.039	0.025	-0.048	-0.092	0.010	-0.167	8.298	-0.106	-0.034	4.12	0.118	0.0098
800	4.71	0.938	0.170	3.55	0.996	0.125	4.09	0.881	0.965	0.134	1.096	1.095	0.924	-0.038	0.026	-0.051	-0.090	0.005	-0.174	7.526	-0.101	-0.033	5.03	0.130	0.0108
900	5.29	0.917	0.184	3.99	0.970	0.136	4.60	0.858	0.942	0.146	1.098	1.094	0.927	-0.038	0.027	-0.049	-0.088	0.011	-0.173	6.917	-0.081	-0.032	6.36	0.142	0.0111
1000	5.88	0.899	0.198	4.44	0.949	0.147	5.11	0.839	0.923	0.157	1.100	1.093	0.932	-0.037	0.028	-0.049	-0.087	0.010	-0.177	6.416	-0.076	-0.030	7.61	0.153	0.0120
1100	6.47	0.884	0.211	4.88	0.931	0.157	5.62	0.823	0.907	0.168	1.102	1.092	0.935	-0.036	0.028	-0.047	-0.086	0.013	-0.175	6.003	-0.064	-0.030	8.95	0.163	0.0123
1200	7.06	0.870	0.224	5.33	0.916	0.167	6.13	0.810	0.893	0.178	1.103	1.093	0.937	-0.036	0.028	-0.048	-0.085	0.011	-0.179	5.655	-0.063	-0.029	10.37	0.174	0.0128
1300	7.65	0.860	0.236	5.77	0.903	0.176	6.64	0.797	0.881	0.188	1.104	1.092	0.938	-0.036	0.029	-0.047	-0.085	0.013	-0.177	5.361	-0.054	-0.029	11.88	0.183	0.0128
1400	8.24	0.850	0.248	6.21	0.891	0.185	7.15	0.787	0.870	0.197	1.105	1.092	0.940	-0.035	0.029	-0.048	-0.084	0.010	-0.180	5.107	-0.054	-0.028	13.45	0.192	0.0132
1500	8.82	0.841	0.259	6.66	0.880	0.194	7.66	0.777	0.860	0.207	1.106	1.092	0.941	-0.035	0.029	-0.046	-0.083	0.015	-0.177	4.867	-0.046	-0.028	15.10	0.201	0.0133
1600	9.41	0.832	0.270	7.10	0.871	0.203	8.18	0.768	0.851	0.216	1.107	1.092	0.942	-0.035	0.030	-0.046	-0.082	0.016	-0.190	4.659	-0.044	-0.027	16.83	0.211	0.0137
1700	10.00	0.824	0.281	7.55	0.862	0.211	8.69	0.760	0.843	0.224	1.108	1.092	0.942	-0.034	0.030	-0.047	-0.082	0.013	-0.192	4.486	-0.044	-0.027	18.63	0.219	0.0137
1800	10.59	0.817	0.292	7.99	0.854	0.219	9.20	0.753	0.835	0.233	1.109	1.092	0.943	-0.034	0.030	-0.046	-0.082	0.014	-0.190	4.318	-0.040	-0.027	20.40	0.227	0.0138
1900	11.18	0.810	0.303	8.43	0.847	0.227	9.71	0.746	0.823	0.241	1.110	1.092	0.944	-0.034	0.030	-0.047	-0.082	0.011	-0.192	4.169	-0.040	-0.027	22.43	0.236	0.0139
2000	11.76	0.804	0.313	8.88	0.840	0.235	10.22	0.737	0.822	0.250	1.111	1.092	0.944	-0.034	0.031	-0.045	-0.081	0.014	-0.179	4.024	-0.035	-0.026	24.51	0.244	0.0139

Tabelle 4.3e: Transportkoeffizienten SF₆/Xe, 1:2, p = 40 mbar



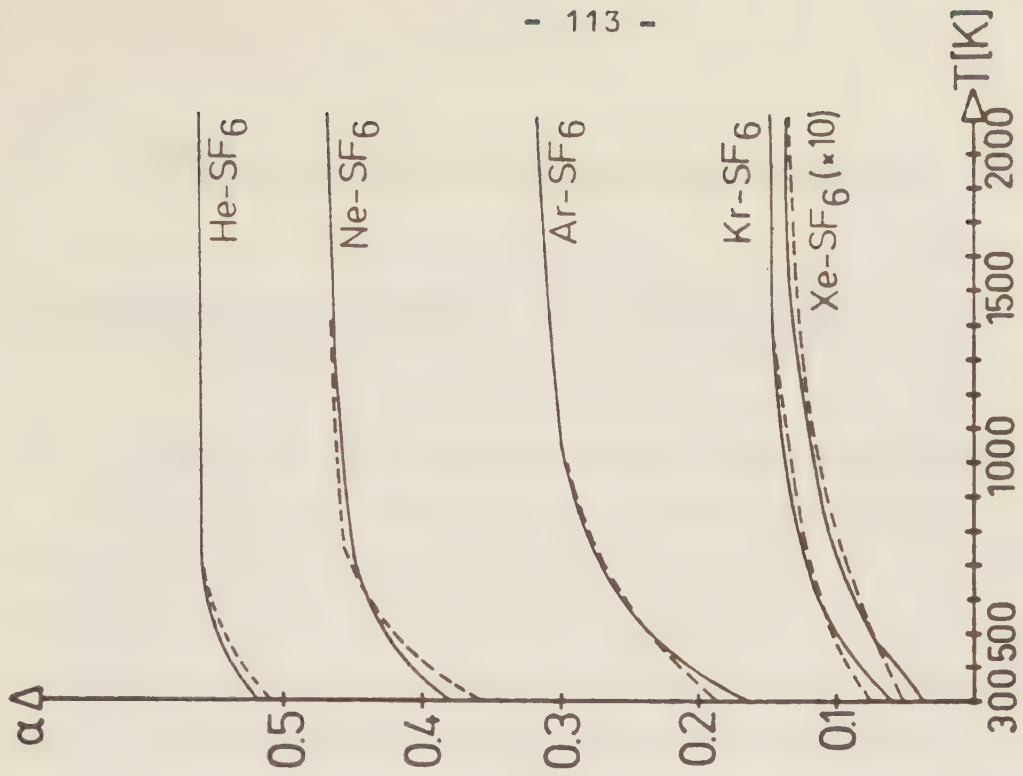
(a)

Diffusionskoeffizient



(b)

Wärmeleitungskoeffizient



(c)

Thermodiffusionsfaktor

Abb. 4.7: Die Transportkoeffizienten für Edelgas/SF₆-(2:1)-Gemische (40 mbar).

4.1.2.3 Die numerische Behandlung des Problems*

4.1.2.3.1 Reduktion auf einen unendlich langen Zylinder

Um das Differentialgleichungssystem für die Thermodiffusion numerisch lösen zu können, ohne allzu große Rechenzeiten in Anspruch nehmen zu müssen, wird die Geometrie auf einen unendlich langen Zylinder reduziert. Dadurch fallen zwei Variable weg, und es bleibt lediglich die Abhängigkeit von der Radialkoordinate r ($J_r = J_\varphi = J_z = 0$). Die Differentialgleichungen (4.2a), (4.2b), (4.3a) und (4.3b) vereinfachen sich dadurch zu

$$J_c = - n D \left[\frac{\partial c}{\partial r} + \alpha c (1-c) \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right] = \frac{n_0 T_0}{T} \tilde{J} \quad (4.17a)$$

$$J_Q = - \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \quad (4.17b)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{1}{n} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) J_c = - T \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \left(\frac{\tilde{J}}{T} \right) \quad (4.18a)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{1}{nc_p} \left[\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) J_Q - Q(r,t) \right] \quad (4.18b)$$

4.1.2.3.2 Die Methode der endlichen Differenzen

Für die numerische Behandlung werden alle Differentiale zu Differenzen ersetzt. Das betrachtete Intervall $[0, R]$

*) Dieses Kapitel wurde zusammen mit Herrn Dr. F. Rebentrost vom Max-Planck-Institut für Quantenoptik in Garching b. München erarbeitet. Ohne seine wertvolle Hilfe bei der Aufstellung von Rechenformalismus und Programm wäre das vorliegende Problem nicht unter vertretbarem Zeitaufwand zu lösen gewesen.

wird in $n-1$ Unterintervalle aufgeteilt.

Die Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten bringt beim Einsetzen der Ströme (4.17a) und (4.17b) in (4.18a) bzw. (4.18b) und anschließendem Ausdifferenzieren eine erhebliche Anzahl von Termen mit sich, die die Berechnung unübersichtlich und langwierig werden lassen. Aus diesem Grund werden die Ströme (4.17a) und (4.17b) berechnet und anschließend in den Gl. (4.18a) und (4.18b) benutzt. Für die Berechnung einer Funktion f ($f := c, T, J$) bzw. deren Ableitungen an der Stelle i werden die üblichen Transformationen verwendet /91/. Die Wahl der Intervalle und Differentiationsstellen macht Abb. (4.8)

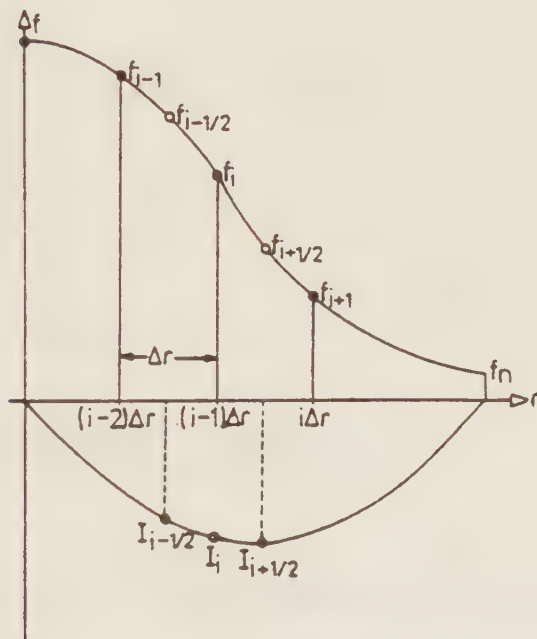


Abb. 4.8:

Zur Verdeutlichung der Differentiationsformeln.

deutlich. Dabei bezeichnet der Index i das Ortsintervall und der Index j das Zeitintervall:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{i,j} \longrightarrow \frac{f_{i,j+1} - f_{i,j}}{\Delta t} \quad (4.19a)$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial r} \right|_{i,j} \longrightarrow \frac{f_{i+1,j} - f_{i-1,j}}{2 \Delta r} : = \frac{\Delta f_{i,j}}{\Delta r} \quad (4.19b)$$

Für die Berechnung der Ströme benötigt man:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial r} \right|_{i\pm\frac{1}{2},j} \longrightarrow \frac{\pm f_{i\pm1,j} \pm f_{i,j}}{\Delta r} : = \frac{\Delta' f_{i\pm1/2,j}}{\Delta r} \quad (4.19c)$$

$$f_{i\pm1/2,j} \longrightarrow \frac{f_{i,j} + f_{i\pm1,j}}{2} \quad (4.19d)$$

Für den Strom J_f gilt

$$\left. \frac{\partial J}{\partial r} \right|_{i,j} \longrightarrow \frac{J_{i+1/2,j} - J_{i-1/2,j}}{\Delta r} : = \frac{\Delta J_{i,j}}{\Delta r} \quad (4.19e)$$

$$J_{i,j} \longrightarrow \frac{J_{i-1/2,j} + J_{i+1/2,j}}{2} \quad (4.19f)$$

Damit ergibt sich für den Ausdruck $\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) J$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) J \Big|_{i,j} &\longrightarrow \frac{1}{\Delta r} \left[J_{i+1/2,j} - J_{i-1/2,j} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{J_{i-1/2,j} + J_{i+1/2,j}}{2(i-1)} \right] = \\ &= \frac{1}{\Delta r} \left[\frac{(i-1/2) J_{i+1/2,j} - (i-3/2) J_{i-1/2,j}}{i-1} \right] : = \\ &= \frac{\delta J_{i,j}}{\Delta r} \quad (4.19g) \end{aligned}$$

Dabei wurde die Beziehung $r = (i-1) \cdot \Delta r$ ausgenutzt.

Setzt man nun diese Beziehungen in (4.17a) und (4.17b) ein,

so erhält man als zu berechnende Ausdrücke:

$$\begin{aligned} \hat{J}_c \Big|_{i\pm 1/2,j} &= \Delta r J_c \Big|_{i\pm 1/2,j} = \\ &= -D \left[\Delta' c_{i\pm 1/2,j} + \alpha c_{i\pm 1/2,j} (1 - c_{i\pm 1/2,j}) T_{i\pm 1/2,j}^{-1} \cdot \right. \\ &\quad \left. \Delta' T_{i\pm 1/2,j} \right] / T_{i\pm 1/2,j} \end{aligned} \quad (4.20a)$$

$$\hat{J}_Q \Big|_{i\pm 1/2,j} = \Delta r J_Q \Big|_{i\pm 1/2,j} = -\lambda \Delta' T_{i\pm 1/2,j} \quad (4.20b)$$

Für die Molenbrüche c bzw. Temperaturen T zur Zeit $(j+1)\Delta t$ berechnet man daraus mit (4.18a), (4.18b) und (4.19a)

$$c_{i,j+1} = c_{i,j} - \frac{\Delta t}{\Delta r^2} T_{i,j} \delta \hat{J}_c \Big|_{i,j} \quad (4.21a)$$

$$T_{i,j+1} = T_{i,j} + \frac{\Delta t}{\Delta r^2} \frac{T_{i,j}}{c_p n_o T_o} \left(-\delta \hat{J}_Q \Big|_{i,j} + Q_{i,j} \right) \quad (4.21b)$$

4.1.2.3.3 Randbedingungen

4.1.2.3.3.1 Das Randintervall $i = n$

Als Bedingung für das Randintervall n werden konstante Temperatur und verschwindender Teilchenstrom angenommen.

$$T(n) = T_o \quad J_c(n) = 0 \quad (4.22)$$

Daraus folgt mit Rechenvorschrift (4.19f) für den außer-

halb des betrachteten Intervalls liegenden Strom

$$J_c \Big|_{n+1/2, j} = -J_c \Big|_{n-1/2, j} \quad (4.23a)$$

so daß man mit (4.19g)

$$J_c \Big|_{n, j} = -2J_c \Big|_{n-1/2, j} \quad (4.23b)$$

erhält. Schließlich liefern diese Überlegungen statt der üblichen Beziehung (4.21a) für $c_{n, j+1}$

$$c_{n, j+1} = c_{n, j} + 2 \frac{\Delta t}{\Delta r^2} T_{n, j} J_c \Big|_{n-1/2, j} \quad (4.24)$$

4.1.2.3.3.2 Das Zentralintervall $i = 1$

Auf Grund von Symmetrieüberlegungen und der Bedingung der Differenzierbarkeit auf der Achse des zylindrischen Koordinatensystems verschwinden für $r = 0$ alle Gradienten, d.h. die Ströme:

$$J_c(0) = J_Q(0) = 0 \quad J_c \Big|_{1, j} = J_Q \Big|_{1, j} = 0 \quad (4.25)$$

Bei der Betrachtung des Terms $\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right) J$ kann man einem Vorschlag J.P. Schusters /27/ folgend so vorgehen: Die Entwicklung von J um den Nullpunkt in eine Taylorreihe liefert:

$$J(r) = J(0) + \frac{1}{1!} \frac{\partial J}{\partial r} \Big|_0 r + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 J}{\partial r^2} \Big|_0 r^2 + \dots \quad (4.26a)$$

Mit (4.25) formt man (4.26a) leicht zu

$$\frac{1}{r} J(r) = \frac{\partial J}{\partial r} \Big|_0 + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 J}{\partial r^2} \Big|_0 r + \dots \quad (4.26b)$$

um, woraus

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{J(r)}{r} = \left. \frac{\partial J}{\partial r} \right|_0 \quad (4.27)$$

folgt. Die Differentialgleichungen (4.18a) und (4.18b) führt man damit für $r = 0$ in

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -2 \left. \frac{\partial J_c}{\partial r} \right|_0 = -2 T \left. \frac{\partial}{\partial r} (\tilde{J}_c / T) \right|_0 \quad (4.28a)$$

und

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{c_p n} \left(-2 \left. \frac{\partial J_Q}{\partial r} \right|_0 + Q_0 \right) \quad (4.28b)$$

über. Für $i = 1$ verifiziert man aus (4.19e), (4.19f) und (4.25)

$$J_{1/2,j} = -J_{3/2,j} \text{ und } \left. \frac{\partial J}{\partial r} \right|_{1,j} \rightarrow \frac{2J_{3/2,j}}{\Delta r} \quad (4.29)$$

Die Beziehungen (4.21a) und (4.21b) lauten also für das Zentralintervall $i = 1$

$$c_{1,j+1} = c_{1,j} - \frac{\Delta t}{\Delta r^2} \cdot 4 \cdot T_{1,j} \left. \hat{J}_c \right|_{3/2,j} \quad (4.30a)$$

$$T_{1,j+1} = T_{1,j} + \frac{\Delta t}{\Delta r^2} \frac{T_{1,j}}{c_p n_0 T_0} \left(-4J_Q \right|_{3/2,j} + Q_{1,j} \right) \quad (4.30b)$$

4.1.2.3.4 Der Leistungsterm $Q(r,t)$

Die Beschreibung des Leistungsterms $Q(r,t)$ erfolgt räumlich wie zeitlich als Stufenfunktion:

$$Q(r,t) = \hat{Q}_0 \theta\left(\frac{r}{r_{\text{Laser}}}\right) \theta\left(\frac{t}{\tau_{\text{Laser}}}\right) . \quad (4.31)$$

Dabei soll

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{für } x \leq 1 \\ 0 & \text{für } x \geq 1 \end{cases} \quad (x \text{ positiv})$$

gelten. Die zugeführte spezifische Leistung $\hat{Q}_0$ (Leistung/Volumeneinheit) muß mit der absorbierten Laserleistung korreliert werden. Dabei werde für das Modell des unendlich langen Zylinders mit Q_{abs} die absorbierte Leistung pro Längeneinheit bezeichnet und diese nur als von der Dichte, nicht aber explizit vom Ort z abhängig betrachtet. Es gilt also

$$\hat{Q}_0 = \frac{Q_{\text{abs}}}{F_{\text{abs}}} \quad \text{mit}$$

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{ein}} \left(1 - e^{-n \epsilon \Delta z} \right) \approx \quad (4.32)$$

$$\approx Q_{\text{ein}} \epsilon n \Delta z$$

$$= Q_{\text{ein}} \epsilon n_0 \Delta z \quad \frac{T_0}{T} = Q_{\text{abs}}^0 \frac{T_0}{T}$$

Q_{abs}^0 ist die absorbierte Leistung bei der Dichte $n_0 = n(T_0)$, d.h. durch Hinzufügen des Temperaturterms T_0/T bleibt die pro Teilchen zugeführte Leistung konstant. Die Temperaturabhängigkeit von ϵ wird im vorliegenden Modell nicht berücksichtigt. Daher ist Q_{abs}^0 aus dem Experiment nicht direkt zugänglich, die Größenordnung kann jedoch aus dem zeitlichen Mittelwert abgeschätzt werden. In den numerischen Berechnungen findet $Q_{\text{abs}}^0 \approx 2 \text{ J}_{\text{abs}}^{\text{gemessen}} / L_{\text{abs}}$ Verwendung. Anzahl n_{Laser} der Laserintervalle ($\Rightarrow F_{\text{abs}} = \pi n_{\text{Laser}}^2 \Delta r^2$), sowie Chopperzeit ($\nu_{\text{chop}} = 1/\tau_{\text{chop}}$) und Pulsdauer ($\tau_{\text{Laser}} = \text{Offenzeit des Choppers} = 1/(2\nu_{\text{chop}})$)

werden eingegeben. Für $n > n_{\text{Laser}}$ und $T_{\text{Laser}} < t < T_{\text{chop}}$ gilt $Q = 0$, sonst der in (4.32) abgeleitete Ausdruck.

4.1.2.3.5 Die Transportkoeffizienten

Wie aus Kapitel 4.1.2.2 hervorgeht, sind die Transportkoeffizienten z.T. stark temperaturabhängig. Diese Temperaturabhängigkeit muß bei der numerischen Auswertung natürlich berücksichtigt werden. Dazu müssen die in den Tabellen aufgeführten Werte möglichst gut durch möglichst einfache Funktionen angenähert werden. Doppelt - logarithmische Darstellung von $D(T)$ und $\lambda(T)$ bzw. halb - logarithmische Darstellung von $1 - \alpha(T)/\alpha(T \rightarrow \infty)$ zeigen, daß man gute Annäherung durch die folgenden Funktionen erreichen kann:

$$D(T) = D_{300} \cdot (T/300)^p \quad (4.33a)$$

$$\lambda(T) = \lambda_{300} \cdot (T/300)^q \quad (4.33b)$$

$$\alpha(T) = \alpha_{\infty} \cdot [1 - \exp(-T/T_{\alpha})] \quad (4.33c)$$

Die Parameter gewinnt man durch Least-Square-Fit der Werte in Tabelle (4.3) und der Funktionen. Die Parameter p und q sind von der Art des Gemisches nahezu unabhängig. Man findet $p = 1.70 \pm 0.02$ und $q = 0.69 \pm 0.02$. Die übrigen Werte gibt Tabelle (4.4) wieder. Einen Vergleich der durch Anwendung der Beziehungen aus Kapitel 4.1.2.2 erhaltenen Werte und der nach (4.33) bestimmten Größen gibt Abb. (4.7a) - (4.7c).

	<u>SF₆/He</u>	<u>SF₆/Ne</u>	<u>SF₆/Ar</u>	<u>SF₆/Kr</u>	<u>SF₆/Xe</u>	
D ₃₀₀	7.5	3.0	1.7	1.2	0.95	cm ² /sec
λ ₃₀₀	0.68	0.28	0.13	0.092	0.065	mW/cm K
α _∞	0.56	0.47	0.32	0.15	0.014	
T _α	124	213	357	450	640	K

Tabelle 4.4: Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten (p = 40 mbar, SF₆/Edelgas = 1:2)

4.1.2.3.6 Konvergenz und Stabilität des Lösungsverfahrens

Überlegungen zur Konvergenz und Stabilität bei der Lösung parabolischer Differentialgleichungen durch Diskretisierung sind in zahlreichen Literaturstellen zu finden /92,93/. Ziel dieser Überlegungen ist es, eine Beziehung zwischen dem Zeitschritt Δt und dem Ortsschritt Δr zu finden, für die das Differenzenverfahren stabil ist und gegen die exakte Lösung konvergiert. Allerdings beschränken sich diese Konvergenzkriterien meist nur auf das eindimensionale kartesische Problem $\frac{\partial U}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + f(x,t)$. Hierfür wird als Konvergenzkriterium $\Delta t \leq \Delta x^2 / (2a^2)$ abgeleitet.

Im folgenden soll - ohne Anspruch auf strenge mathematische Exaktheit - eine Plausibilitätsbetrachtung für die gewählten Parameter im vorliegenden Fall gemacht werden. Die Transportkoeffizienten werden zunächst als temperaturunabhängig angesehen. Man hat dann im Prinzip eine Differentialgleichung der Form

$$\frac{\partial U}{\partial t} = a^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) U + f(r,t) \quad (4.34)$$

(z.B. Wärmeleitungsgleichung, nur Radialkomponente*) zu lösen. Wendet man die in Abschnitt 4.1.2.3.2 beschriebenen Diskretisierungsvorschriften an und setzt zunächst $f(r,t) = 0$, so erhält man

$$\begin{aligned} (U_i^{j+1} - U_i^j) / \Delta t = \frac{a^2}{\Delta r^2} (U_{i-1}^j - 2U_i^j + U_{i+1}^j + \\ + \frac{1}{2i} (U_{i+1}^j - U_{i-1}^j)) \end{aligned} \quad (4.35a)$$

für $1 < i < N$

$$(U_1^{j+1} - U_1^j) / \Delta t = \frac{a^2}{\Delta r^2} (-4U_1^j + 4U_2^j) \quad (4.35b)$$

$$(U_N^{j+1} - U_N^j) / \Delta t = 0 \quad (4.35c)$$

Oder in Matrix-Schreibweise

$$\vec{U}(j+1) = \vec{U}(j) + \frac{a^2 \Delta t}{\Delta r^2} \hat{D} \vec{U}(j) \quad (4.36)$$

mit

$$\hat{D} = \begin{pmatrix} -4 & 4 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 3/4 & -2 & 5/4 & 0 & & \\ 0 & 5/6 & -2 & 7/6 & & \\ & & \frac{2i-1}{2i} & -2 & \frac{2i+1}{2i} & \\ & & & \frac{2n-3}{2n-2} & -2 & \frac{2n-1}{2n-2} \\ 0 & & & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.36a)$$

*) Für die Konzentrationsgleichung gestalten sich die Verhältnisse etwas weniger übersichtlich.

Es sei $\epsilon = \frac{a^2 \Delta t}{\Delta r^2}$ und $\hat{I}$ die Einheitsmatrix:

$$\vec{U}^{(j+1)} = (\hat{I} + \epsilon \hat{D}) \vec{U}^{(j)} = \hat{A} \vec{U}^{(j)} \quad (4.37)$$

Mit $\vec{U}^{(0)}$ als Anfangsbedingung läßt sich das Lösungsverfahren als Iteration interpretieren:

$$\vec{U}^{(1)} = \hat{A} \vec{U}^{(0)} \rightarrow \vec{U}^{(2)} = \hat{A}^2 \vec{U}^{(0)} \rightarrow \vec{U}^{(n)} = \hat{A}^n \vec{U}^{(0)} \quad (4.37a)$$

Die Differenz zwischen zwei Schritten lautet dann

$$\Delta \vec{U}^{(n)} = \vec{U}^{(n+1)} - \vec{U}^{(n)} = \hat{A}^n (\hat{A} - \hat{I}) \vec{U}^{(0)} = \hat{A}^n \epsilon \hat{D} \vec{U}^{(0)} \quad (4.37b)$$

Soll das Verfahren konvergieren, so muß die Vektornorm $\|\Delta \vec{U}^{(n)}\|$ für großes n gegen Null gehen. Entwickelt man den Vektor $\epsilon \hat{D} \vec{U}^{(0)}$ nach dem Eigenvektorsystem $\{\vec{x}_i\}_{\hat{A}}$ der Matrix $\hat{A}$, so gilt

$$\epsilon \hat{D} \vec{U}^{(0)} = \sum_i \alpha_i \vec{x}_i \quad (4.38)$$

Damit ist die Abschätzung von $\|\Delta \vec{U}^{(n)}\|$ auf eine Abschätzung der Eigenwerte der Matrix $\hat{A}$ zurückzuführen:

$$\hat{A}^n \epsilon \hat{D} \vec{U}^{(0)} = \hat{A}^n \sum_i \alpha_i \vec{x}_i = \sum_i \alpha_i \lambda_i^n \vec{x}_i \quad (4.39)$$

Ein Eigenwert läßt sich sofort wegen der besonderen Gestalt von $\hat{D}$ bestimmen ($\lambda_n = 1$). Da jedoch aus (4.36a) und (4.35a) sofort $\alpha_n = 0$ folgt, genügt es, die Betrachtung auf die Eigenwerte der Matrix $\hat{A}'$ zu beschränken ($\hat{A}'$ sei die $(n-1) \times (n-1)$ -Matrix, die aus $\hat{A}$ durch Streichen der letzten Spalte und Zeile entsteht). Die Bedingung $\lim_{n \rightarrow \infty} \|\Delta \vec{U}^{(n)}\| = 0$ erfüllt man durch $|\lambda_{\max}(\hat{A}')| < 1$. Eine simple Abschätzung, beispielsweise mit Hilfe von Gerschgorin-Kreisen, liefert als Bedingung für die Konvergenz

$$|1-4\varepsilon| > 0 \Rightarrow \Delta t < \frac{\Delta r^2}{4a^2} \quad (4.40)$$

also eine strengere Bedingung als im Falle kartesischer Koordinaten^{*}).

Die Störung durch die Zuführung von Energie $\Delta t \cdot f$ beeinflusst die Konvergenz nicht, solange sie klein ist gegen $\varepsilon \hat{U}^{(0)}$. Ist dies nicht gewährleistet, so treten in der Lösung Instabilitäten auf. Insbesondere bei hohen absorbierten Leistungen ($Q_{\text{abs}} > 1 \text{ W/cm}$) muß daher durch weitere Reduktion von ε der Zeitschritt Δt und damit der Störterm verkleinert werden.

Bei den Berechnungen mit konstanten Transportkoeffizienten führten obige Überlegungen stets zu konvergentem, stabilem Verhalten. Bei Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit wird Δt mit Hilfe der Transportkoeffizienten

^{*}) Alle Eigenwerte sind reell. Dies kann gezeigt werden, indem man das charakteristische Polynom einer beliebigen Tridiagonalmatrix rekursiv definiert /94/:

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} \beta_1 & \gamma_1 & & \\ \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 & \\ & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & \alpha_n & \beta_n \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{Det}(\hat{T} - \lambda \hat{I})} \begin{aligned} p_n(\lambda) &= (\beta_n - \lambda)p_{n-1}(\lambda) - \alpha_n \gamma_{n-1} p_{n-2}(\lambda) \\ &\vdots \\ p_{i+1}(\lambda) &= (\beta_{i+1} - \lambda)p_i(\lambda) - \alpha_{i+1} \gamma_i p_{i-1}(\lambda) \\ &\vdots \\ p_1(\lambda) &= \beta_1 - \lambda \\ p_0(\lambda) &= 1 \end{aligned}$$

Diese Polynome sind aber identisch mit denen der reell symmetrischen Tridiagonalmatrix $\hat{T}_{\text{sym}}$:

$$\hat{T}_{\text{sym}} = \begin{pmatrix} \beta_1 & \sqrt{\gamma_1 \alpha_2} & & \\ \sqrt{\gamma_1 \alpha_2} & \beta_2 & \sqrt{\gamma_2 \alpha_3} & \\ & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & \sqrt{\gamma_{n-1} \alpha_n} & \beta_n \end{pmatrix}$$

Reell-symmetrische Matrizen haben reelle Eigenwerte.

für $T_T = 2 T_0$ bestimmt. Dies war erfahrungsgemäß meist zum Erreichen der Konvergenz ausreichend, auch wenn die erreichten Temperaturen über T_T lagen. Konnte so kein konvergentes, stabiles Verhalten erzielt werden, schaffte entweder $T_T = 3 T_0$ oder Verkleinerung von ϵ Abhilfe.

4.1.2.3.7 Numerische Fehler durch die Diskretisierung und Rundung

Zur Überprüfung der Berechnung wird als Erhaltungsgröße die Summe der Molenbrüche, d.h. $\sum_{i=1}^{n-1} c_i F_i$ gewählt. Die zum Zeitpunkt $t = 0$ berechnete Größe $c_{\text{tot}} = c_0 F = c_0 \Delta r^2 \pi (n-1)^2$ muß stets wiedergegeben werden. Auf Grund der Diskretisierung wird als Mittelwert $\bar{c}_i$ des Molenbruches im Intervall i die Größe $(c_i + c_{i+1})/2$ gewählt. Die Fläche F_i ist die Ringfläche $\pi \Delta r^2 (2i-1)$. Damit erhält man

$$c_{\text{ges}} = \Delta r^2 \pi \sum_{i=1}^{n-1} (2i-1) (c_i + c_{i+1})/2 \quad (4.41)$$

Als unerwünschte Folge von Diskretisierungs- und Rundungsfehlern stellte sich heraus, daß diese Summe nicht exakt erhalten bleibt. Dies bedeutet, daß auch lange Zeit nach "Abschalten des Lasers" der Molenbruch c_0 nicht mehr erreicht wurde, obgleich sich das Gleichgewicht wieder eingestellt hatte. Die so entstandenen Fehler blieben zwar stets unter 0.5%, dennoch störten sie bei der Untersuchung kleiner Effekte (insbesondere bei Systemen ähnlicher Massen, oder an Stellen des Übergangs von An- und Abreicherung der betrachteten Komponente). Berechnungen mit doppelter Genauigkeit (REAL * 8) oder kleineren Radialintervallen Δr verbesserten zwar das Bild, konnten das Übel jedoch nicht ganz beseitigen. Darüber hinaus bedeuten

beide Maßnahmen eine Steigerung der benötigten Rechenzeit. Aus diesem Grund wird nach jedem Rechenzyklus der Fehler Δc_{ges} ermittelt und der Molenbruch c_i um den sich aus (4.41) ergebenden Anteil korrigiert. Die Diskretisierungsfehler bleiben damit unter 0.05%.

4.1.2.4 Ergebnisse der Berechnungen

Die oben beschriebenen theoretischen Überlegungen gestatten Modellrechnungen unter vereinfachten Verhältnissen. Von großem Interesse wäre eine Berücksichtigung des sich durch die Konvektionsströmung ausbildenden Geschwindigkeitsprofils und dessen Wirkung auf die Dichte in Abhängigkeit vom Ort. Wegen der damit verbundenen Erniedrigung der Symmetrie mußten diese Einflüsse vernachlässigt werden. Dennoch ergeben sich aus den Berechnungen interessante Hinweise über zeitliches und räumliches Verhalten von Konzentration (oder besser Molenbruch) und Temperatur. Das Programm gestattet es, nahezu beliebige Probleme unter den vereinfachten Verhältnissen zu betrachten. Es soll hier jedoch nur auf die Berechnungen eingegangen werden, die mit den Experimenten an der Molekularstrahl-Apparatur in Zusammenhang stehen. Dabei geht es also im wesentlichen um die Interpretation der in den Abb. (4.2) bis (4.6b) dargestellten Impulsformen für die SF_6 /Edelgas-Gemische.

Die zeitliche Entwicklung der radialen Profile von Temperatur und SF_6 -Molenbruch in 2:1-Edelgas/ SF_6 -Gemischen bei 1 W/cm absorbiertener Leistung zeigen die Abb. (4.9a) bis (4.9e). Die Profile sind jeweils in einem zeitlichen Abstand von 2.5 msec. aufgetragen. Die stärker gekrümmten Linien ergeben sich für den Aufheizvorgang, die flacheren

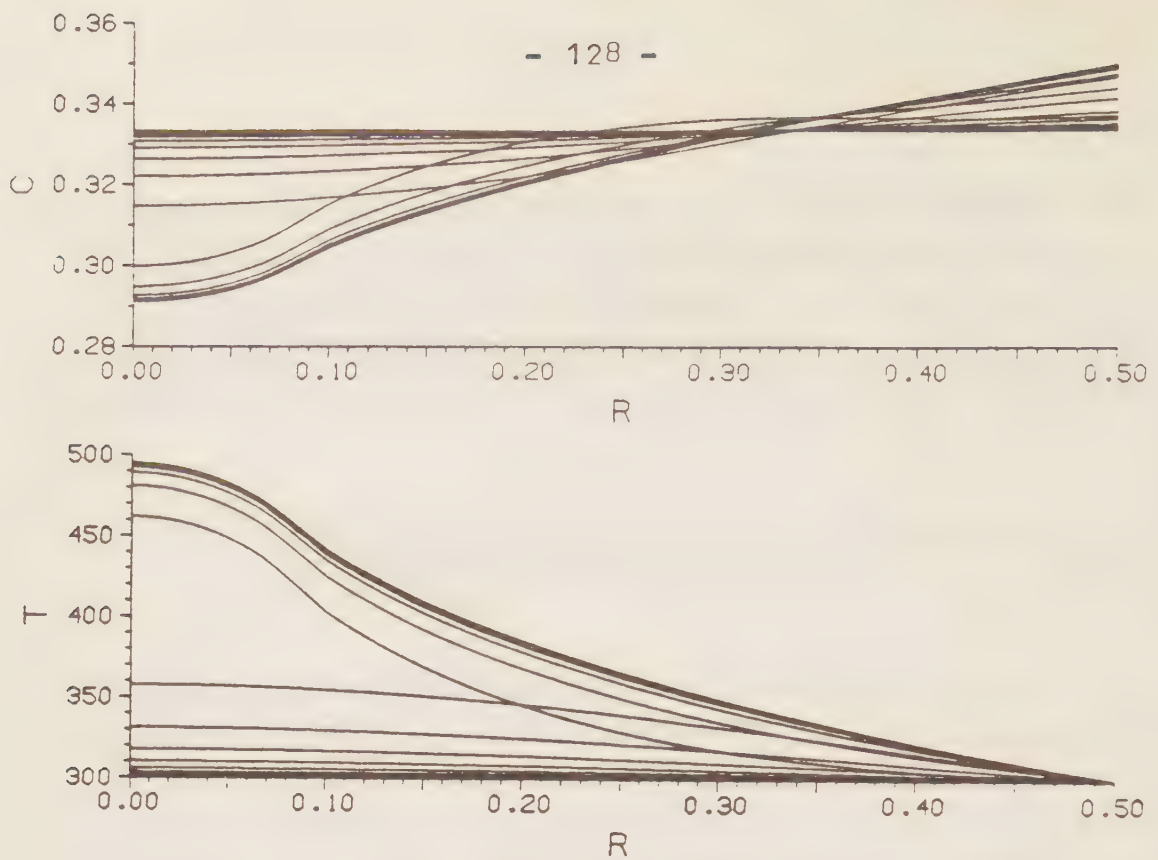


Abb. 4.9a Zeitliche Entwicklung von Temperatur und Konzentration in einem SF_6/He -Gemisch

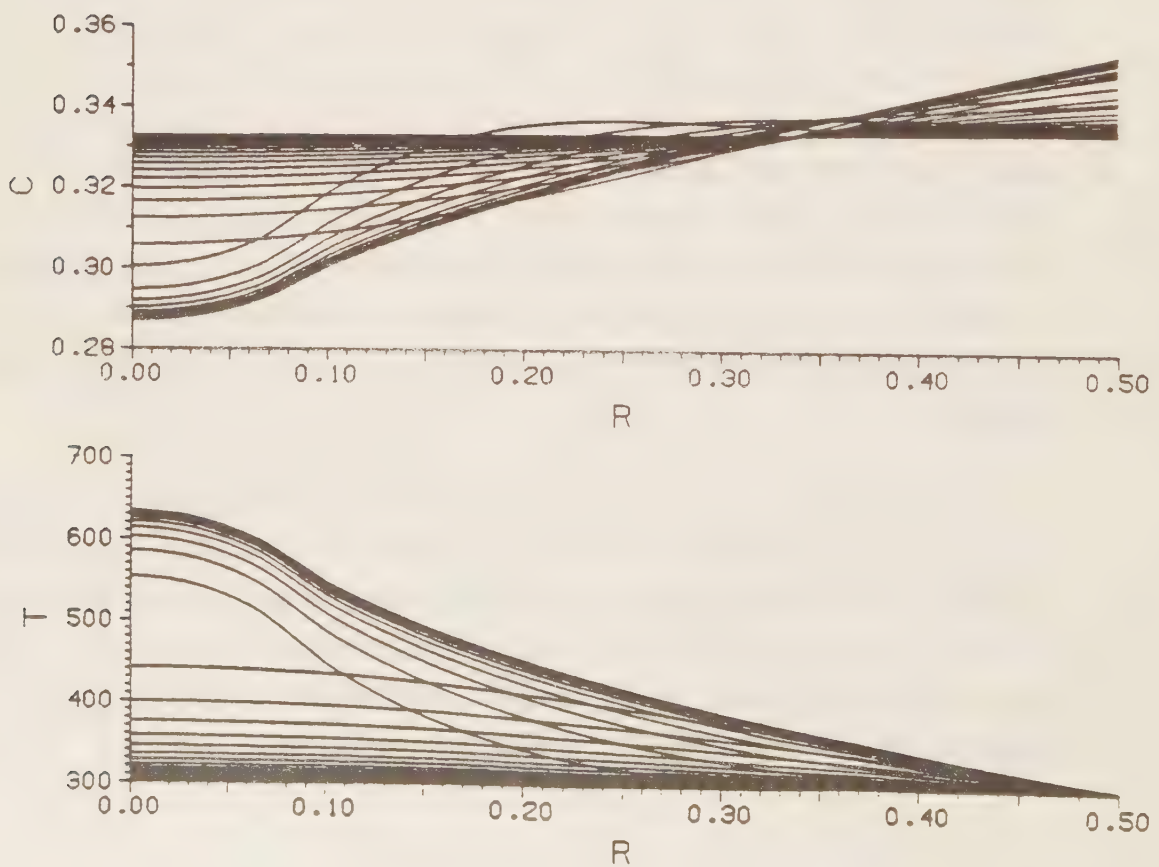


Abb. 4.9b Zeitliche Entwicklung von Temperatur und Konzentration in einem SF_6/Ne -Gemisch

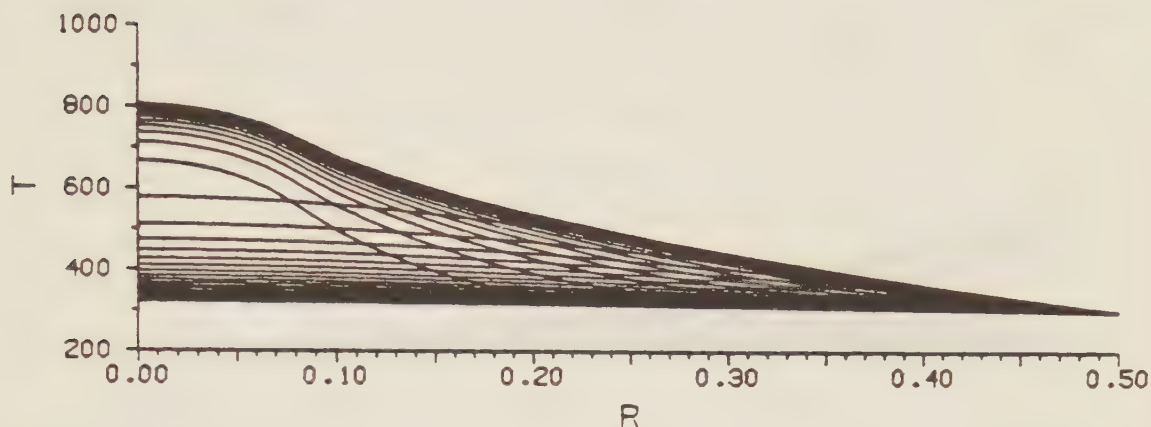
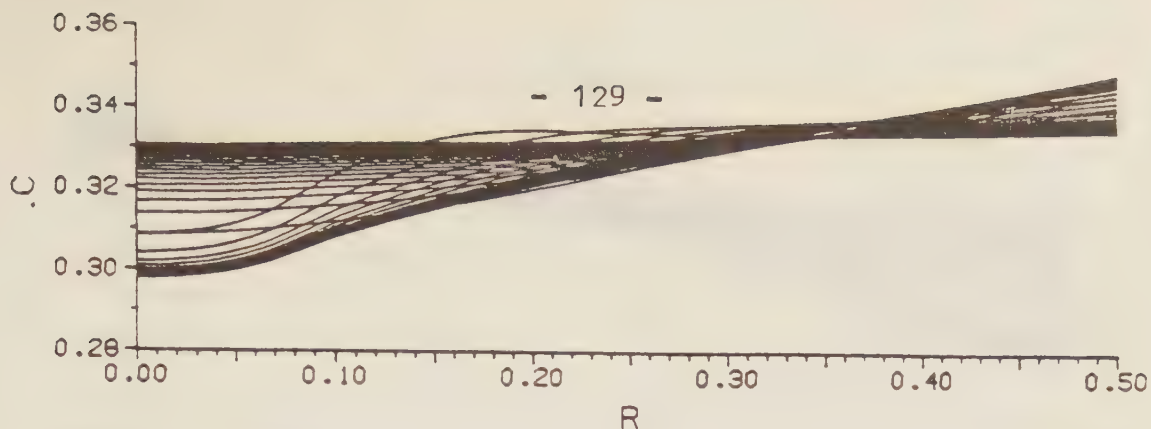


Abb. 4.9c Zeitliche Entwicklung von Temperatur und Konzentration in einem SF_6/Ar -Gemisch

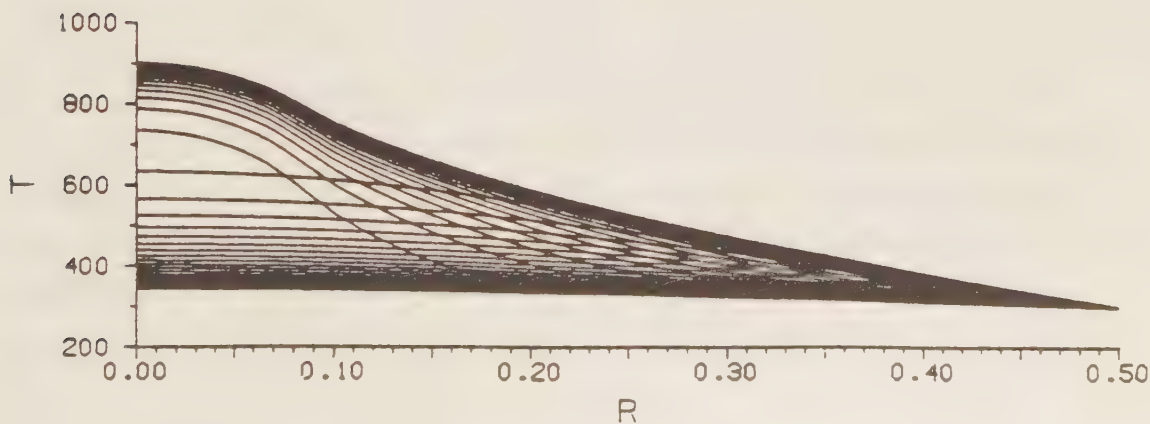
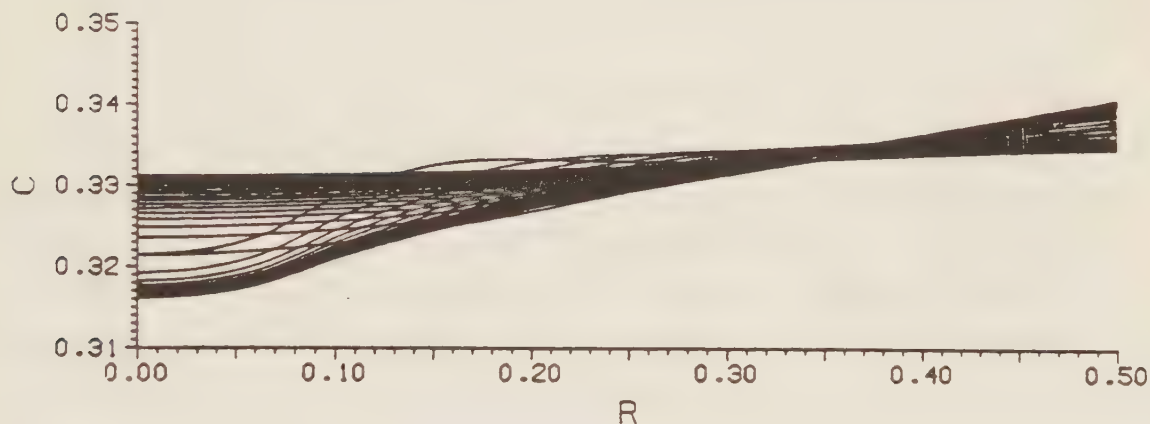


Abb. 4.9d Zeitliche Entwicklung von Temperatur und Konzentration in einem SF_6/Kr -Gemisch

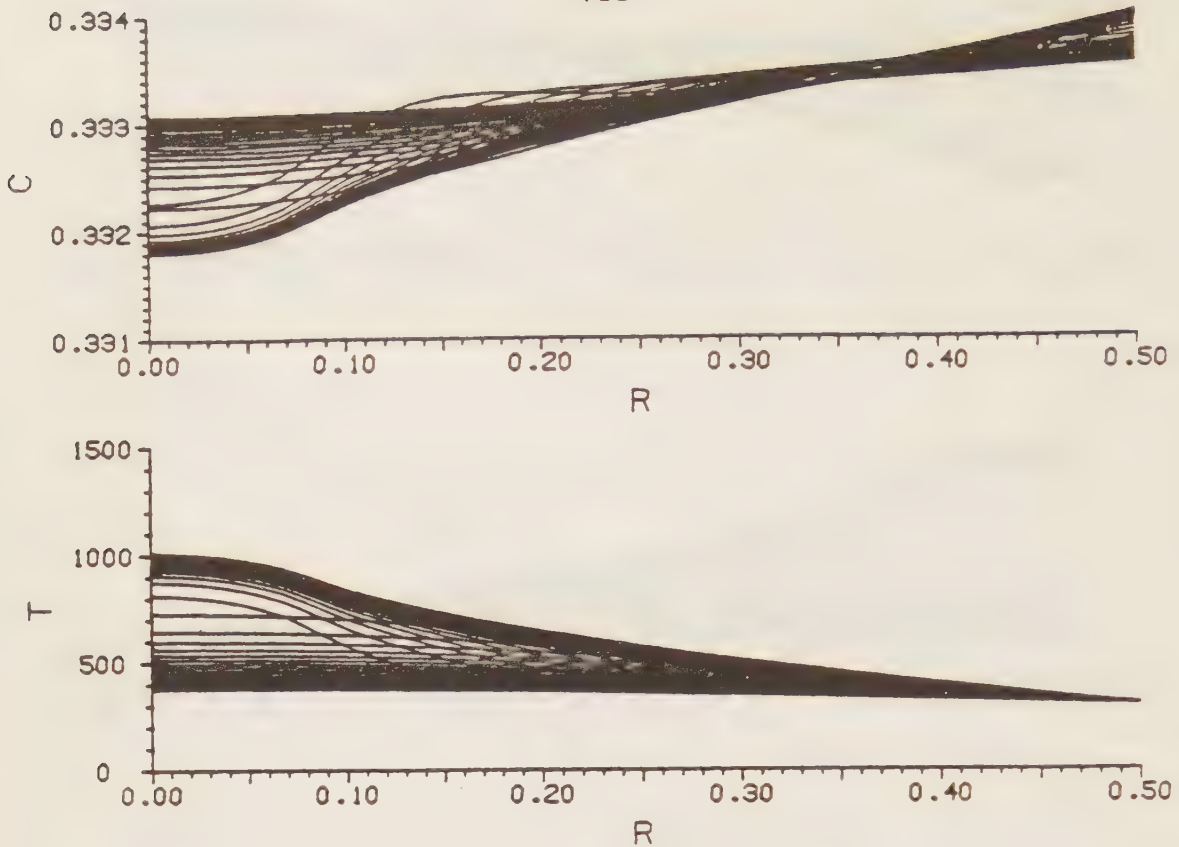


Abb. 4.9e Zeitliche Entwicklung von Temperatur und Konzentration in einem SF_6/Xe -Gemisch

für die Abkühlung. Bei allen Gemischen wurden, ausgehend von 300 K und 2:1-Molenbrüchen, so viele Zyklen berechnet, daß nach "Ausschalten" des Lasers die Startbedingungen wieder erreicht wurden. Die Berechnung wurde für einen Wandabstand von 5 mm und einen Laserradius von 1 mm durchgeführt. Die Chopperfrequenz beträgt 10 Hz. Dies entspricht in etwa den für die Meßzelle charakteristischen Daten: Der Abstand der Düsenhalterung vom Laserstrahl ist etwa 5 mm. Natürlich können Effekte, die durch das in der Meßzelle vorliegende "offene" System bedingt sind, nicht berücksichtigt werden. "Offen" bedeutet, daß vom Laserstrahl aus gesehen, lediglich in Düsenrichtung eine Wand, eben die Halterung der Düse, vorhanden ist. In den anderen radialen Richtungen liegen praktisch keine begrenzten

den Elemente vor, d.h. sie befinden sich so weit weg, daß sie die Messung mit Sicherheit nicht beeinflussen. Achsial beträgt die freie Länge von Fenster zu Fenster ca. 1 cm. Auch dies kann in der Rechnung nicht zum Ausdruck gebracht werden. Der Durchmesser des Lasers ist vermutlich zu groß gewählt: Der tatsächliche Durchmesser beträgt im Fokus der Linse ca. 500 μm . Eine Verringerung des Laserdurchmessers im Rechenprogramm bringt jedoch die Notwendigkeit mit sich, die Berechnungsintervalle zu verkleinern, was eine drastische Erhöhung der benötigten Rechenzeit bedeutet. Berechnungen mit kleineren Laserradien wurden daher nicht für alle Gemische durchgeführt. An Hand von Ergebnissen bei Rechnungen an Ar/SF_6 -Gemischen kann hierzu jedoch festgestellt werden, daß eine Verringerung des Laserdurchmessers zwar ein Aufschärfen der Profile im Bereich des Lasers zur Folge hat, Spitzentemperatur und Konzentrationsverhalten im Bereich $r \geq 0.2 \text{ cm}$ jedoch nur wenig beeinflußt werden.

Der zeitliche Verlauf der Molenbrüche bzw. der Konzentrationen wird im Abstandsbereich um 0.3 cm untersucht. Nur dort sind auf Grund von Abb. (4.9) Impulsformen zu erwarten, die den Messungen entsprechen. Dabei wird sofort deutlich, daß der Anstieg der Impulse (SF_6) durch die Ankunft der "Konzentrationswellenfront" bestimmt wird, während der Abfall aus dem allmählichen Erreichen eines Gleichgewichts resultiert. Die Betrachtung der Molenbrüche in der Berechnung liefert erwartungsgemäß symmetrische gegenläufige Impulsformen für die beiden Komponenten, was in der Messung nicht vorliegt. Die Messung spiegelt aber die Teilchendichte und nicht die Molenbrüche wieder. Immerhin liefert die Berechnung, wie man aus Abb. (4.10a) - (4.10e) sieht, wie vermutet drei Trends:

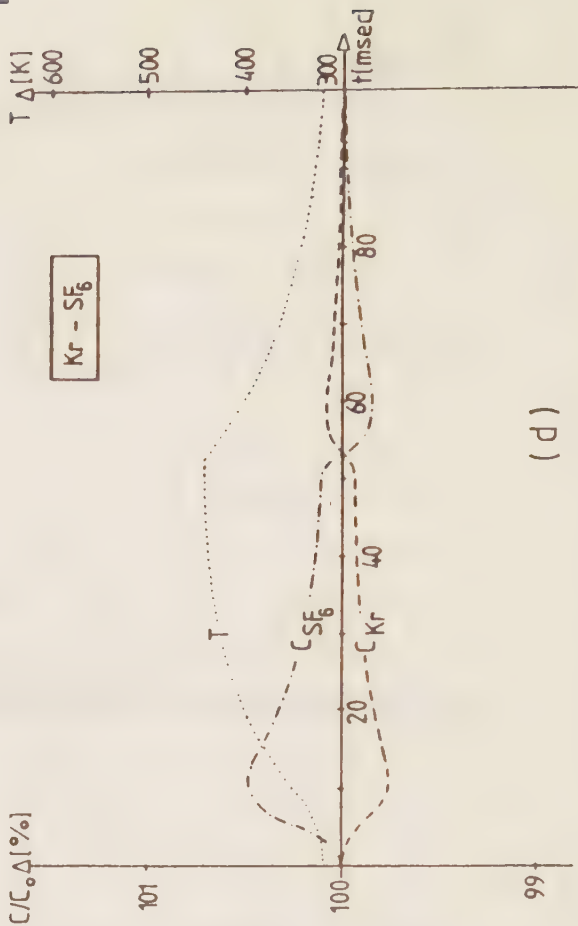
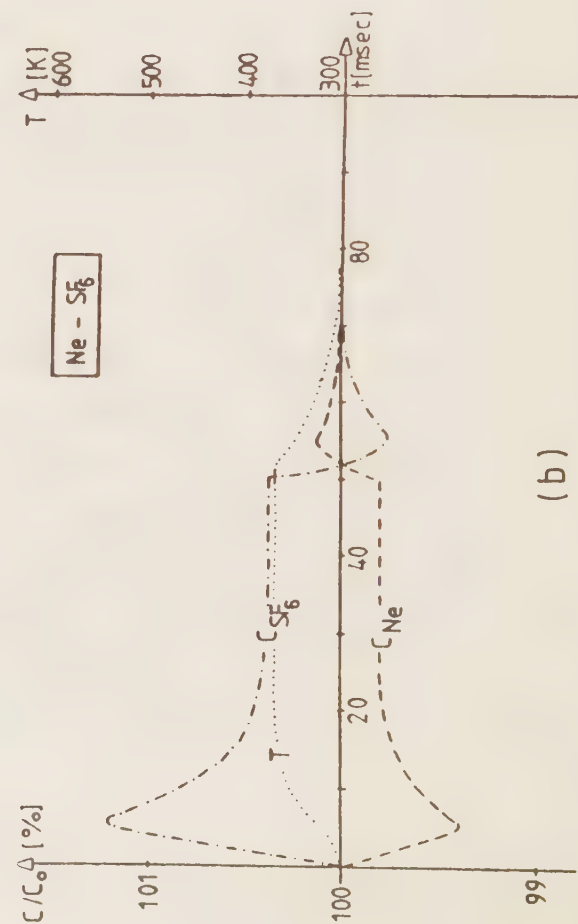
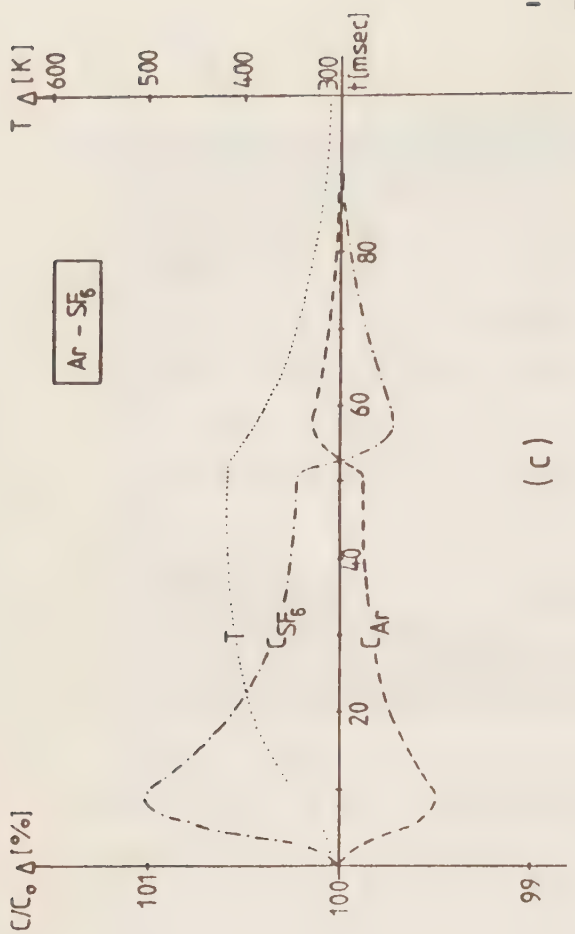
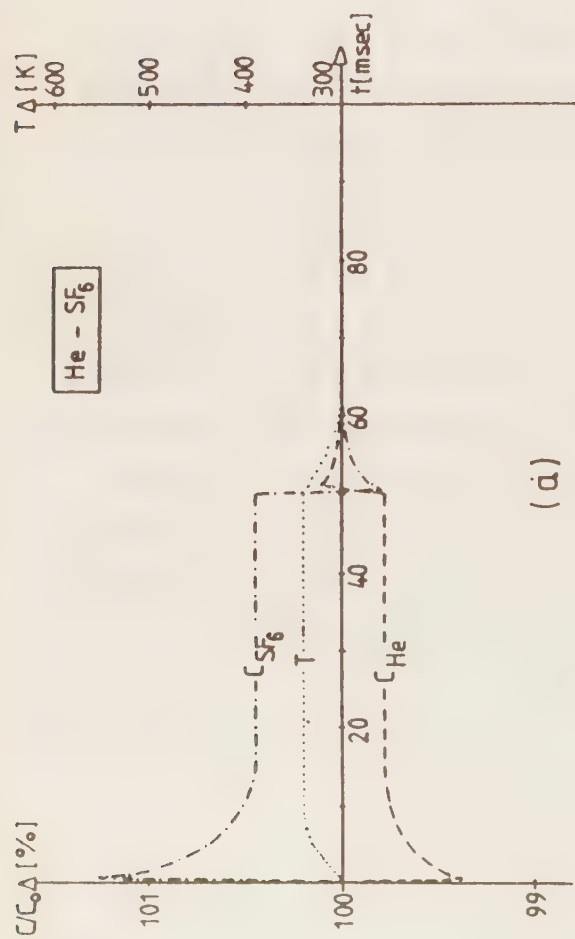


Abb. 4.10a - 4.10d: Berechneter Konzentrations- und Temperaturverlauf bei $r = 0.3 \text{ cm}$.

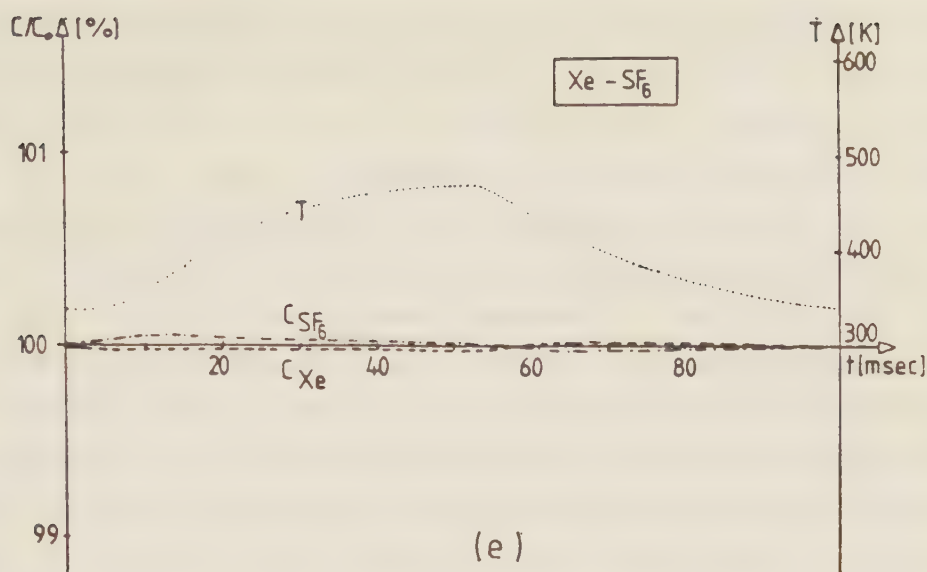


Abb. 4.10e: Berechneter Konzentrations- und Temperaturverlauf bei $r = 0.3$ cm für ein SF_6/Xe -Gemisch.

- 1) Mit steigender Masse des Edelgases, also fallendem Massenunterschied zu SF_6 , werden beim Einschalten des Lasers sowohl der Anstieg als auch der anschließende Abfall von Temperatur- und Molenbruchverlauf langsamer (als Folge von kleineren Transportkoeffizienten). Analoges gilt für den Bereich, wo der Laser unterbrochen ist.
- 2) Der Trenneffekt nimmt zu höheren Massen (d.h. fallendem Massenunterschied) ab.
- 3) Die erreichten Temperaturen steigen zu höheren Massen an.

Mit den letzten beiden Resultaten kann der Wandel der gemessenen Signale vom nahezu antisymmetrischen Verhalten von He und SF_6 zum gleichartigen Verhalten bei Xe und SF_6

erklärt werden: Den gegenläufig symmetrischen Thermo-
diffusionssignalen Überlagert sich ein temperaturbe-
dingtes Signal, das für beide Spezies in gleicher Rich-
tung (Abnahme) wirkt, d.h. dem SF_6 -Signal entgegen und
mit dem Edelgassignal gleichsinnig. Bei hohen Massen-
unterschieden überwiegt der Effekt der Thermodiffusion,
bei geringen der des "Temperatursignals". Bei middle-
ren Massenunterschieden (Ar/SF_6) scheinen beide Effek-
te etwa gleiche Anteile zu liefern, so daß sich ein
Mischsignal ergibt. Es ist naheliegend, das "Temperatur-
signal" der Dichteabnahme auf Grund der erhöhten Tem-
peratur zuzuordnen. Eine Korrektur der Dichte mit der
Temperatur nach dem idealen Gasgesetz liefert jedoch ei-
nen viel zu drastischen Einfluß der Teilchendichte, so
daß der Thermodiffusionseinfluß total überdeckt würde.
Andererseits erhöht sich nach Gl. (3.14) mit steigender
Quellentemperatur auch die Ausströmgeschwindigkeit, so
daß sich von dieser Seite ein teilweiser Ausgleich für
die oben angesprochene Dichteabnahme ergibt (von $n \sim T_Q^{-1}$
auf etwa $n \sim T_Q^{-1/2}$). Die Anwesenheit der Probenentnahme-
düse mit ihrer hohen Wärmekapazität kann darüber hinaus
zu einer Absenkung der Temperatur in Düsennähe und zu ei-
ner Erhöhung des Temperaturgradienten führen. Auf Grund
aller dieser Einflüsse, die in der Berechnung nicht zu
berücksichtigen sind, scheint die Dichtefluktuations in
die Größenordnung der Thermodiffusion zu gelangen. In wie
weit die Entmischungsvorgänge beim Ausströmvorgang (siehe
Abschnitt 3.5) durch die Temperaturerhöhung vor der Düse
beeinflusst wird, muß ungeklärt bleiben. Obige Rechnungen
zeigen jedoch, daß bei der Entstehung der Impulsformen
in Abb. (4.3) - (4.6) dem Phänomen der Thermodiffusion
eine entscheidende Bedeutung zukommt. Die Modellrechnung
sollte jedoch nur als qualitative Hilfe betrachtet wer-
den. Die errechneten Daten sollten im Zusammenhang mit
den tatsächlichen Verhältnissen in der Zelle nicht über-
bewertet werden.

4.1.3 Untersuchung der Impulsformen an einem SF₆/N₂/Ar-Gemisch

Die Aufzeichnung der Impulsformen an einem mehrkomponentigen Gemisch soll Auskunft über die gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Komponenten geben. Insbesondere ist die Untersuchung der Impulse von Molekülen ähnlicher Masse, in Gegenwart einer weiteren, in ihrer Masse wesentlich von den beiden anderen verschiedenen Komponenten von Interesse. In diesem Fall wird - obwohl durch den Einfluß der Thermodiffusion auch die Konzentrationen der Substanzen ähnlicher Masse eine Verschiebung erfahren - die Form der Impulse im wesentlichen durch die Anteile, die durch den großen Massenunterschied verursacht sind, geprägt sein.

Ein Ar/N₂/SF₆-Gemisch (40 mbar, 1:1:1) zeigt, wie erwartet, sehr ähnliche Impulsformen für N₂ und Ar (Abb. (4.11a), (4.11b)). Sie unterscheiden sich nicht wesentlich von der Form des Ar/SF₆-2:1-Gemisches (Abb. (4.4a)). Auch ein N₂/SF₆-2:1-Gemisch zeigt auf Masse 28 einen ganz ähnlichen Verlauf. Die Verhältnisse der Peakhöhen im konventionellen und im phasenempfindlichen Massenspektrum sind annähernd gleich. Die SF₅⁺-Impulsform eines N₂/SF₆-2:1-Gemisches weist kleine Unterschiede zum Ar/SF₆-2:1-Gemisch auf: Der nach dem sofortigen Anstieg beim Einschalten des Lasers angestrebte Gleichgewichtswert scheint, relativ zu dem durch die Ankunft der Konzentrationsfront bestimmten "Überschwingen", höher zu liegen, als im Falle des Argon-Gemisches. Es mag dies einerseits eine Folge davon sein, daß wegen der höheren Wärmeleitfähigkeit von N₂ /84/ die Endtemperatur geringer ist und rascher erreicht wird, und andererseits davon, daß durch den größeren Querschnitt der N₂-Moleküle /84/ die SF₆-Konzentrations-Wellenfront abge-

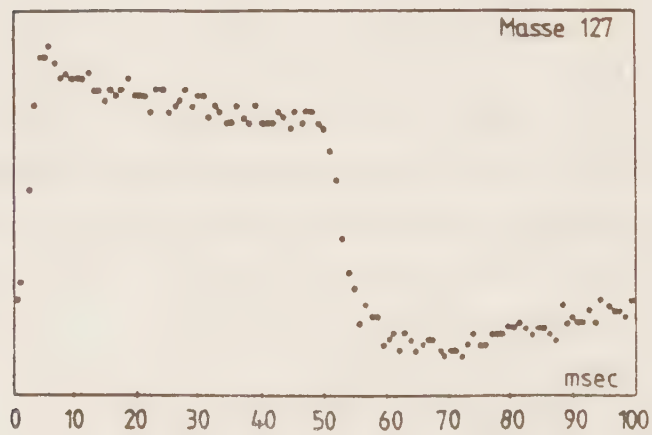
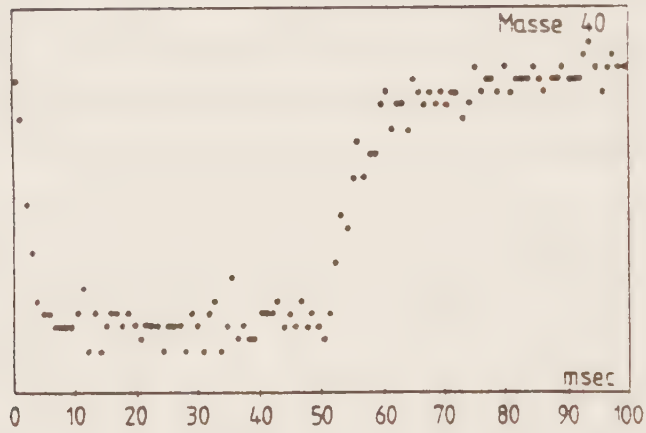
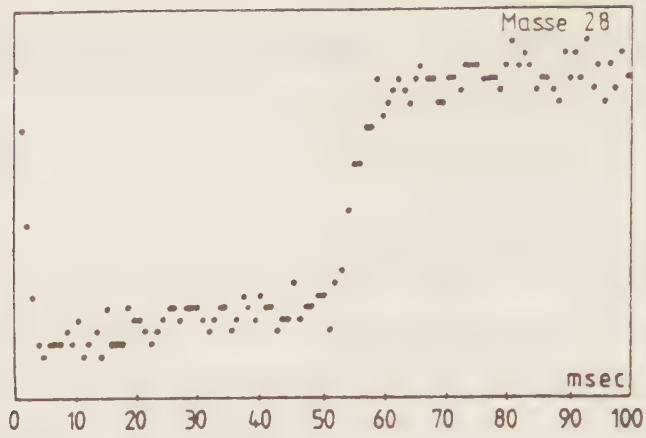


Abb. 4.11: Impulsformen eines $\text{Ar:N}_2\text{:SF}_6\text{-(1:1:1)}$ -Gemisches.

schwächt wird. Dieses Verhalten zeigt sich auch am SF_5^+ -Signal eines $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{SF}_6$ -Gemisches.

Als Ergebnis kann festgestellt werden, daß die Messungen am dreikomponentigen Gemisch der Theorie der Thermo-diffusion nicht widersprechen. Moleküle ähnlicher (relativ kleiner) Massen weisen, wenn sie mit SF_6 als Absorber zusammen bestrahlt werden, die gleichen Impulsformen auf. Dieser Umstand bietet eine Möglichkeit, gasdynamische Effekte auch bei reagierenden Gemischen zu erfassen und entsprechend Korrekturen anzubringen.

4.2 Untersuchung eines reagierenden Systems: Methanol/ SF_6

Das Studium reagierender Systeme wird bewußt an einer Substanz begonnen, deren Pyrolyse relativ gut untersucht ist. Auf diesem Wege wird die Interpretation erster Ergebnisse erheblich erleichtert, was bei der Findung eines Auswertungsformalismus für Messungen an der erstellten Apparatur eine willkommene Hilfe ist. Im folgenden Kapitel werden also, ausgehend von den Reaktionen, die bei der Pyrolyse und der Laser-Pyrolyse von Methanol auftreten, einige Einsatzmöglichkeiten des Molekularstrahl-Systems demonstriert. Es wird der qualitative Nachweis für ein bei Einfall des Lasers auftretendes Primärprodukt erbracht, und die Begründung für den laserspezifischen Ablauf der Reaktion gegeben. Die Problematik bei der Auswertung der Ergebnisse - insbesondere bei quantitativen Betrachtungen - wird eingehend geschildert.

4.2.1 Bisherige Studien zur Zersetzung von Methanol in der Gasphase

Die thermische Zersetzung von Methanol in der Gasphase zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff ist seit langem bekannt: C.J.M. Fletcher untersuchte sowohl die Kinetik der Methanolzersetzung /95/, als auch die des als Zwischenprodukt auftretenden Formaldehyds /96/, bei einer Temperatur um ca. 1000 K. Neben H_2CO , CO und H_2 wurden in einer anderen Arbeit im gleichen Temperaturbereich auch Dimethyläther, Wasser, Methan, Kohlendioxid und auch Kohlenstoff gefunden /97/, wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten stark vom Material der Oberfläche abhängen. In einer neueren Arbeit wird ein Mechanismus aus neunzehn Elementarreaktionen postuliert /98/. Hier werden bei Temperaturen von ca. 1100 - 1200 K $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, CO_2 und C nicht gefunden, jedoch die höheren Kohlenwasserstoffe C_2H_6 , C_2H_4 und C_2H_2 .

Die Zersetzung von Methanol in der Gasphase durch Multiphotonen-Anregung der CO-Streckschwingung (1033 cm^{-1}) mit Hilfe eines TEA- CO_2 -Lasers ist sowohl bei hohen (0.7 - 30 mbar) /99/, als auch bei niedrigen Drucken (1 - 700 μbar) /100/ untersucht. Während unter nahezu stoßfreien Bedingungen die primäre Zersetzung über $\text{CH}_3\text{OH} + \text{nh}\nu \rightarrow \text{CH}_3^\cdot + \text{OH}$, gefolgt von einem weiteren Zerfall des $\text{CH}_3^\cdot$ -Radikals, schließlich bevorzugt zu C_2H_4 , C_2H_2 , CH_4 und H_2O führt, wird dieser Reaktionsweg im stoßinduzierten Prozess nur zu etwa 10% eingeschlagen. In diesem Fall ist der Zerfallsweg $\text{CH}_3\text{OH} + \text{nh}\nu \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$ und $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ favorisiert. Wenn auch die Verhältnisse der einzelnen Reaktionsprodukte zu einander in einer anderen Publikation /101/ unter ganz ähnlichen Bedingungen nicht reproduziert werden konnten, so bleibt doch die Produktpalette mit einer Ausnahme unverändert: Insbe-

sondere im Grenzbereich zu stoßfreien Bedingungen tritt C_2H_6 als wesentliches Produkt hinzu. Die Anregung der OH-Streckschwingung (3681 cm^{-1}) durch einen HF-Laser bringt in beiden Fällen erwartungsgemäß keine meßbare Änderung der Produktverteilung gegenüber CO_2 -Laser-Anregung /101/. Während also bei stoßfreien Verhältnissen ein - wegen der raschen intramolekularen V-V'-Energie-relaxation - von der Anregungsfrequenz unabhängiger radikalischer Reaktionsweg eingeschlagen wird, führt im stoßinduzierten Fall die V-T-Energieübertragung zu einem dem thermischen Reaktionsverlauf ähnlichen Zerfallsweg mit Formaldehyd als Zwischenprodukt.

4.2.2 Vorversuche zur Methanolzersetzung durch cw- CO_2 -Laser-Bestrahlung

Bei der Bestrahlung von gasförmigem Methanol in Druckbereichen zwischen 10 und 70 mbar mit der Strahlung eines Dauerstrich- CO_2 -Lasers, ist nach obigen Überlegungen Formaldehyd als Zwischenstufe zu erwarten, dessen Nachweis als Test für die Molekularstrahl-Apparatur betrachtet werden soll. Darüber hinaus stellt Methanol auch aus einem weiteren Grund ein gutes Testsystem dar: Es sind (abgesehen von einer eventuellen Polymerisation des auftretenden Formaldehyds) keine Feststoffe als Produkte zu erwarten, so daß die Gefahr einer Verschmutzung oder Verstopfung der Probenentnahmedüse gering ist.

4.2.2.1 Vorversuche in gläsernen Bestrahlungszellen

Zunächst sollen an Hand von Versuchen in konventionellen

gläsernen Bestrahlungszellen mit NaCl-Fenstern /14/, sowie Produktanalyse mit Hilfe von IR-Spektroskopie, die Reaktionsbedingungen abgetastet werden: Bis zu einem Methanoldruck von ca. 150 mbar (maximal möglicher Gesamtdruck im Molekularstrahlssystem) konnte durch Einstrahlen in die Absorptionsbande des Methanolkörpers im 9.6 μ -Band des CO₂-Lasers bis zu Leistungen von 20 W keine Reaktion initiiert werden. Offenbar genügt die so erreichte Temperatur nicht zur Einleitung einer Zersetzung. Setzt man einige mbar SF₆ zu und strahlt in dessen sehr starke Absorptionsbande im 10.6 μ -Band des Lasers ein, so setzt bereits bei einem SF₆-Partialdruck von 7 mbar bei 15 W Ausgangsleistung des Lasers eine Reaktion ein. Als Folge der Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von SF₆ (siehe Kapitel 2) wird als Laserlinie die gegenüber dem Niederenergie-Absorptionsspektrum rotverschobene Linie P(28) (10.6 μ -Band) gewählt, die einen guten Kompromiß zwischen SF₆-Absorption und maximaler Ausgangsleistung des Lasers darstellt. Das Infrarot-Spektrum des Reaktions-Gemisches zeigt die Abnahme des Methanolpartialdrucks und das Auftreten einer Absorptionsbande im Bereich zwischen 1100 und 1150 cm⁻¹ (Abb. (4.12)). Letztere wurde auch bei der Untersuchung der Methanolzersetzung durch Puls-Laser beobachtet /99,101/. In einer dieser Arbeiten /99/ wird sie dem Methylal CH₂(OCH₃)₂ zugeordnet. Mit Fortdauer der Reaktion tritt im IR-Spektrum auch CO (2100 - 2200 cm⁻¹) zu Tage. Formaldehyd kann infrarotspektroskopisch /102/ nicht gefunden werden. Anzeichen für die thermische Zersetzung von SF₆ /4/ ergaben sich nicht.

4.2.2.2 Vorversuche in der Molekularstrahl-Apparatur

Das Produkt, das zum Auftreten der IR-Absorption bei

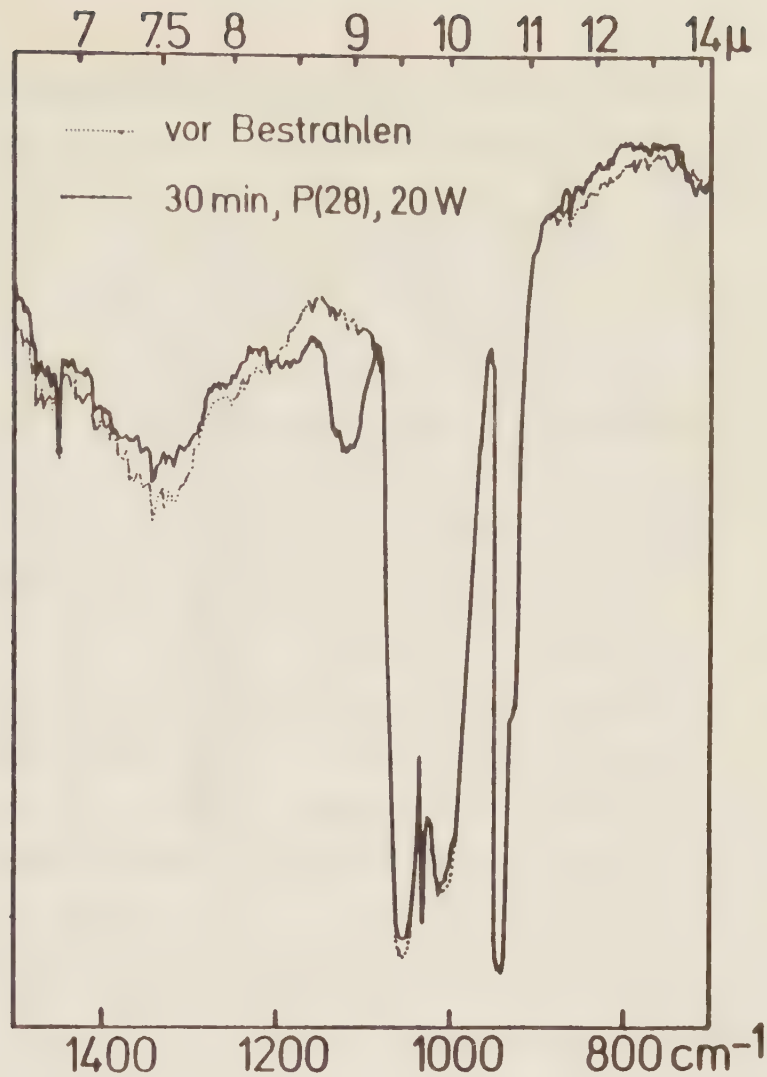


Abb. 4.12: IR-Spektrum eines SF_6/MeOH -Gemisches vor und nach Bestrahlung.

1100 - 1150 cm^{-1} führt, scheint im Falle der cw- CO_2 -Laserpyrolyse von Methanol in wesentlichen Konzentrationen vorzuliegen. Die massenspektrometrische Analyse der Produkte ist bei der Zuordnung dieser Bande eine wesentliche Hilfe.

Verfolgt man die Reaktion an Hand des 70 eV-Massenspektrums in der Molekularstrahl-Apparatur, so fallen zwei Dinge sofort ins Auge: Konventionelles und phasenempfind-

lich gewonnenes Massenspektrum unterscheiden sich wesentlich und beide ändern sich während des Ablaufs der Reaktion. Abb. (4.13) zeigt sowohl konventionelles als auch phasenempfindliches ($A \cos \Delta\varphi$) 70 eV-Massenspektrum nach einigen Stunden Bestrahlungszeit, d.h. praktisch nach Ablauf der Reaktion. Auf die Besonderheiten dieser Spektren, insbesondere den "invertierten" Peak im phasenempfindlichen Spektrum bei $m/e = 30$, wird in Abschnitt 4.2.4 ausführlich eingegangen. Die Inversion der SF_6 -Peaks wurde in Abschnitt 4.1 bereits diskutiert. Im Zusammenhang mit der im Infrarotspektrum auftretenden neuen Bande, sind die im Massenspektrum im Verlauf der Reaktion entstehenden Peaks bei $m/e = 61$ und $m/e = 45$ von Interesse. Eine auffällige Besonderheit dieser Signale besteht darin, daß sie im konventionellen Spektrum kaum in Erscheinung treten. Da die Empfindlichkeit des über Lock-in-Technik gewonnenen Spektrums (1 mV/cm) um den Faktor 50 gegenüber konventionellem Massenspektrum (50 mV/cm) vergrößert ist, kann man davon ausgehen, daß beide Peaks in der gleichen Größenordnung liegen. Dies kann nur bedeuten, daß es sich bei der die Peaks erzeugenden Substanz um eine thermisch instabile Verbindung handelt, die beim Einfallen der Laserstrahlung vollständig zerfällt. Andererseits kann die Zuordnung zum Dimethoxymethan /99/ nicht als richtig angenommen werden, da dieses im Massenspektrum zu einem Peak bei $m/e = 75$ führen müßte, während $m/e = 61$ praktisch nicht auftritt /102/. Wesentlich sinnvoller erscheint unter den bisherigen Erkenntnissen die Annahme einer Reaktion zum Halbacetal $CH_2(OCH_3)(OH)^*$: Die im Infrarotspektrum auf-

*) In einem von H. Fußstetter an anderer Stelle (Cornell University, Ithaca, N.Y., USA) durchgeführten Versuch zur cw- CO_2 -Laserpyrolyse von Methanol, konnte dieser Reaktionsweg allerdings nicht gefunden werden. Einziger wesentlicher Unterschied scheint das Verhältnis von Zelldurchmesser zu Strahldurchmesser zu sein /103/.

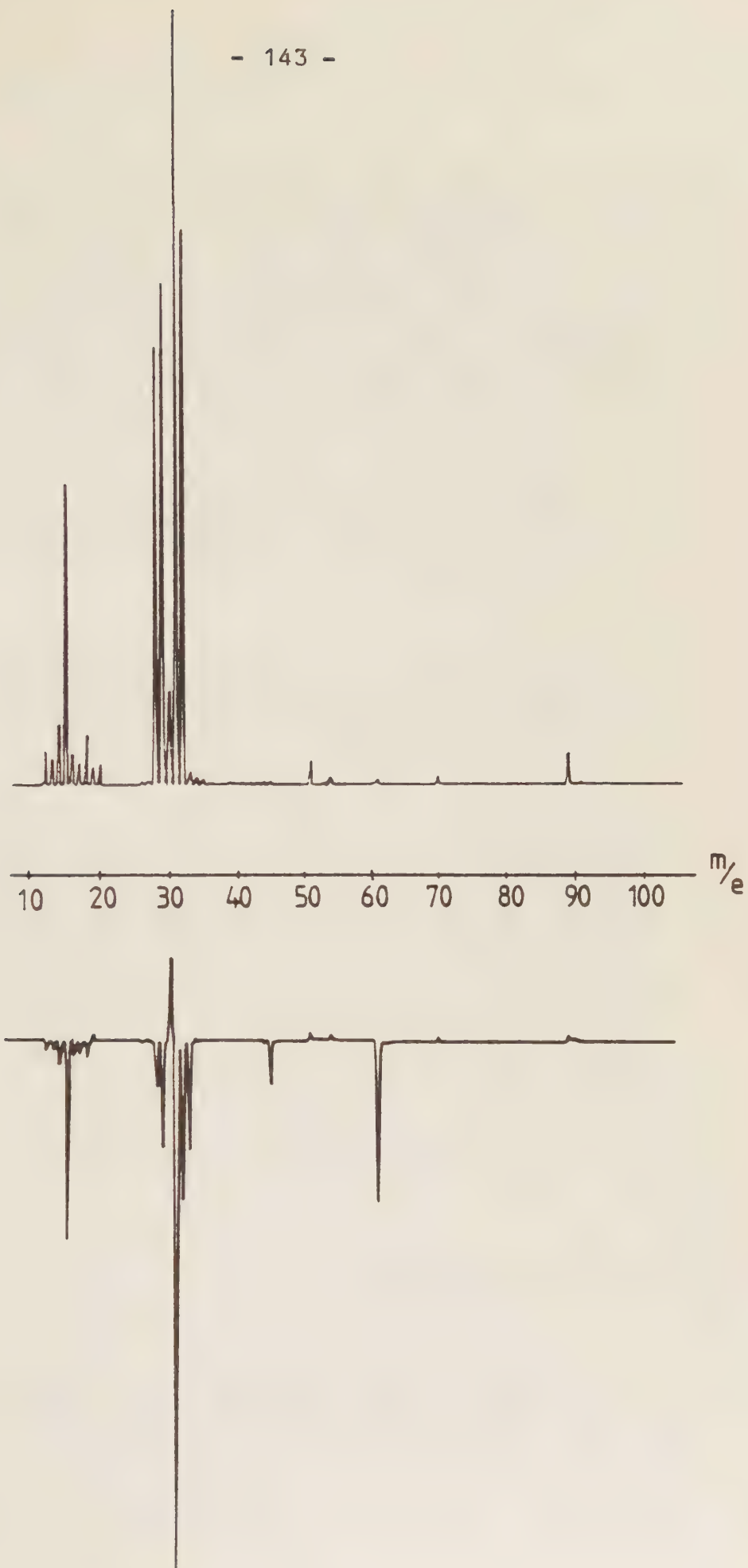
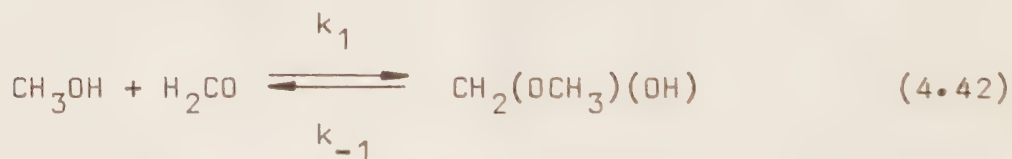


Abb. 4.13 Konventionelles und phasenempfindliches 70-eV-Massenspektrum eines MeOH/SF₆-Gemisches nach ca. 2 1/2 Std. Bestrahlungszeit

tretende Bande liegt im Bereich der asymmetrischen C-O-C-Schwingung /104/, und die Massen $m/e = 45$ und $m/e = 61$ stellen starke Peaks im Massenspektrum /102/ dar. (Mit dem in der Literatur beschriebenen Massenspektrum kann allerdings im Bereich $28 \leq m/e \leq 33$ auch unter Berücksichtigung des gleichzeitigen Vorliegens von Methanol und Formaldehyd keine besonders gute Übereinstimmung gefunden werden. Dies überrascht nicht, da das Methoxymethanol-Massenspektrum dort ohne exakte Kenntnis von Methanol- und Formaldehydpartialdrucken gewonnen wurde).

4.2.3 Die Reaktion von Methanol und Formaldehyd zum Methoxymethanol

Die Gleichgewichtsreaktion von Methanol und Formaldehyd zum Halbacetal in flüssiger Phase ist bekannt, ebenso wie die Weiterreaktion zum Acetal im sauren Medium /105/. Über die Reaktion in der Gasphase liegen offenbar keine Untersuchungen vor. Zur Bestimmung des Massenspektrums und zur Überprüfung des Infrarotspektrums soll daher zunächst die Gleichgewichtsreaktion



betrachtet werden.

4.2.3.1 Das Infrarotspektrum des Methoxymethanol-Gleichgewichts

In einer Glasküvette werden Methanol und Formaldehyd

(gewonnen aus Paraformaldehyd nach /106/) in verschiedenen Druckverhältnissen zusammengebracht. Das Infrarotspektrum zeigt in jedem Fall die Bande zwischen 1100 und 1150 cm^{-1} , sowie naturgemäß Methanol und Formaldehyd. Bei sehr hohem Überschuß von Formaldehyd kann auch die in /99/ beschriebene Absorption bei ca. 920 cm^{-1} schwach beobachtet werden.

4.2.3.2 Das Massenspektrum des Methoxymethanol-Gleichgewichts

Da die zu untersuchende Reaktion (4.42) eine Gleichgewichtsreaktion darstellt, resultiert im Massenspektrum stets eine Überlagerung der Spektren von Methanol, Formaldehyd und Methoxymethanol. Um das Massenspektrum des Methoxymethanols zu erhalten, wurde daher folgender Weg eingeschlagen: Zunächst mußten die Massenspektren von Formaldehyd und Methanol für verschiedene Drucke im Vorratsgefäß aufgenommen werden, da die Peakintensität - wie in Abschnitt 3.3 beschrieben - nicht linear mit dem Druck im Vorratsgefäß zunimmt. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Einstellungen am Massenspektrometer exakt reproduzierbar gewählt werden, da bekanntlich die Transmission des Quadrupol-Massenfilters massenabhängig ist, und empfindlich von den Einschubbedingungen abhängt. Die Eichkurven zeigen die Abb. (4.14a) und (4.14b). Kennt man nun die Partialdrucke von Methanol und Formaldehyd, so kann das durch diese Komponenten hervorgerufene Massenspektrum berechnet werden. Das Methoxymethanolspektrum ergibt sich als Differenz dieses Spektrums und des gemessenen Spektrums. Hierbei wird natürlich der Einfluß des gegenüber den Eichspektren etwas angehobenen Gesamtdruckes vernachlässigt. Dies sollte sich jedoch nicht

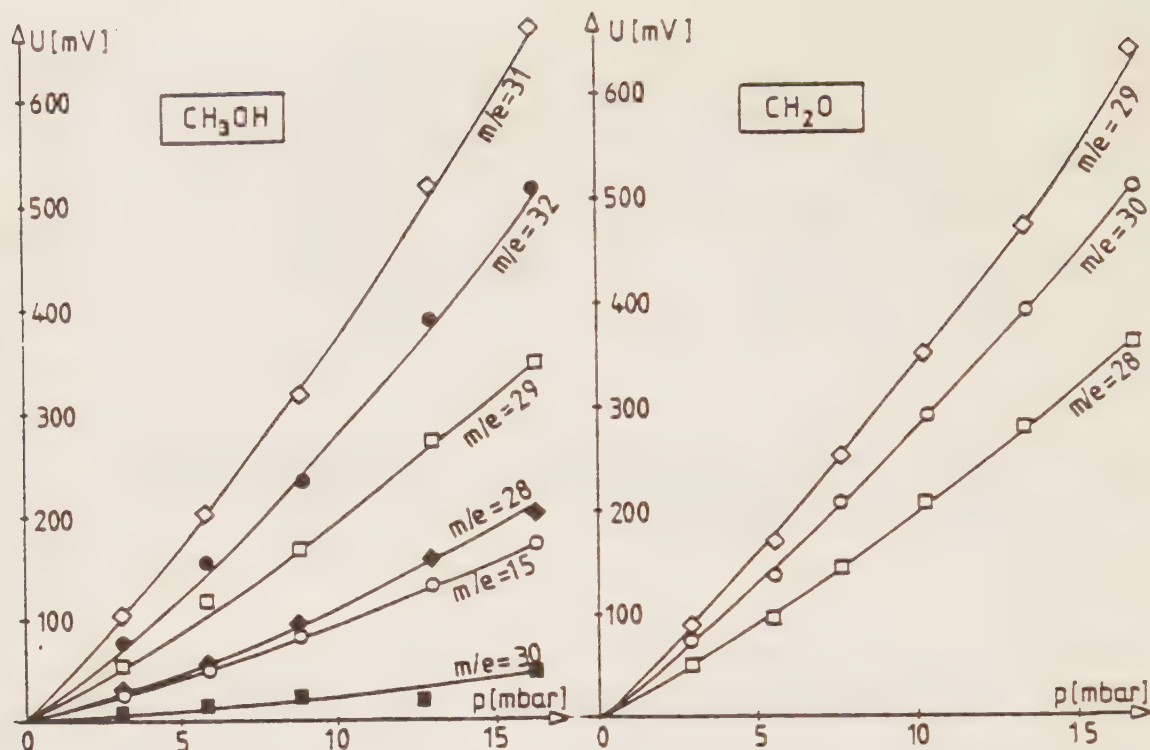


Abb. 4.14: Eichkurven für die Massensignale von CH_3OH und CH_2O .

gravierend auf das Ergebnis auswirken. Die Schwierigkeit liegt vielmehr in der Bestimmung der Konzentration der beteiligten Komponenten. Quantitative Infrarot-Spektroskopie versagt wegen der geringen Dichte: Im Infrarotspektrum findet man von allen Komponenten nur kleine Banden. Außerdem sind große Fehler durch die Verwendung von zwei verschiedenen Zellen zu erwarten. (Glaszelle mit NaCl -Fenster für Infrarotspektrum, Edelstahlvorratsgefäß für Massenspektrum). Als Alternative wurde die Bestimmung der Partialdrücke aus den Anfangspartialdrücken von Methanol (p_{M}^0) und Formaldehyd (p_{F}^0) und dem Totaldruck nach Erreichen des Gleichgewichts ($p_{\text{tot}}^{\text{G}}$) gewählt. Dabei werden alle Komponenten als ideale Gase behandelt^{*)}. Unter

^{*)} Die Abweichung vom idealen Gas wurde für Methanol an Hand der van-der-Waals-Gleichung für die vorliegenden Bedingungen zu einigen Promille abgeschätzt.

Annahme einer bimolekularen Reaktion errechnet sich der Gesamtdruck nach der Einstellung des Gleichgewichts zu

$$\begin{aligned} p_{\text{tot}}^G &= p_F^G + p_M^G + p_{MM}^G = (p_F^O - p_{MM}^G) + (p_M^O - p_{MM}^G) + p_{MM}^G = \\ &= p_F^O + p_M^O - p_{MM}^G \end{aligned} \quad (4.43a)$$

Daraus folgt

$$p_{MM}^G = p_M^O + p_F^O - p_{\text{tot}}^G$$

$$p_M^G = p_{\text{tot}}^G - p_F^O \quad (4.43b)$$

$$p_F^G = p_{\text{tot}}^G - p_M^G$$

Für Anfangsdrücke $p_M^O = 8.1$ mbar und $p_F^O = 5.7$ mbar mißt man einen Enddruck $p_{\text{tot}}^G = 9.6$ mbar. Dies ergibt Partialdrucke $p_{MM}^G = 4.2$ mbar, $p_M^G = 3.9$ mbar und $p_F^G = 1.5$ mbar. Abb. (4.15a) zeigt im Bereich $28 \leq m/e \leq 33$ das gemessene Spektrum und wie sich daraus das Methoxymethanolspektrum ergibt. Für die restlichen Massen genügt es, die Beiträge von Methanol und Formaldehyd linear mit dem Druck im Reaktionsraum zu extrapolieren, so daß sich das in Abb. (4.15b) gezeigte Massenspektrum für Methoxymethanol ergibt.

4.2.3.3 Untersuchung der Kinetik bei der Einstellung des Methoxymethanol-Gleichgewichts

Zur Überprüfung des so gewonnenen Massenspektrums wurden mehrere gleichartige Versuche bei unterschiedlichen Konzentrationen ausgeführt und von allen erhaltenen Massen-

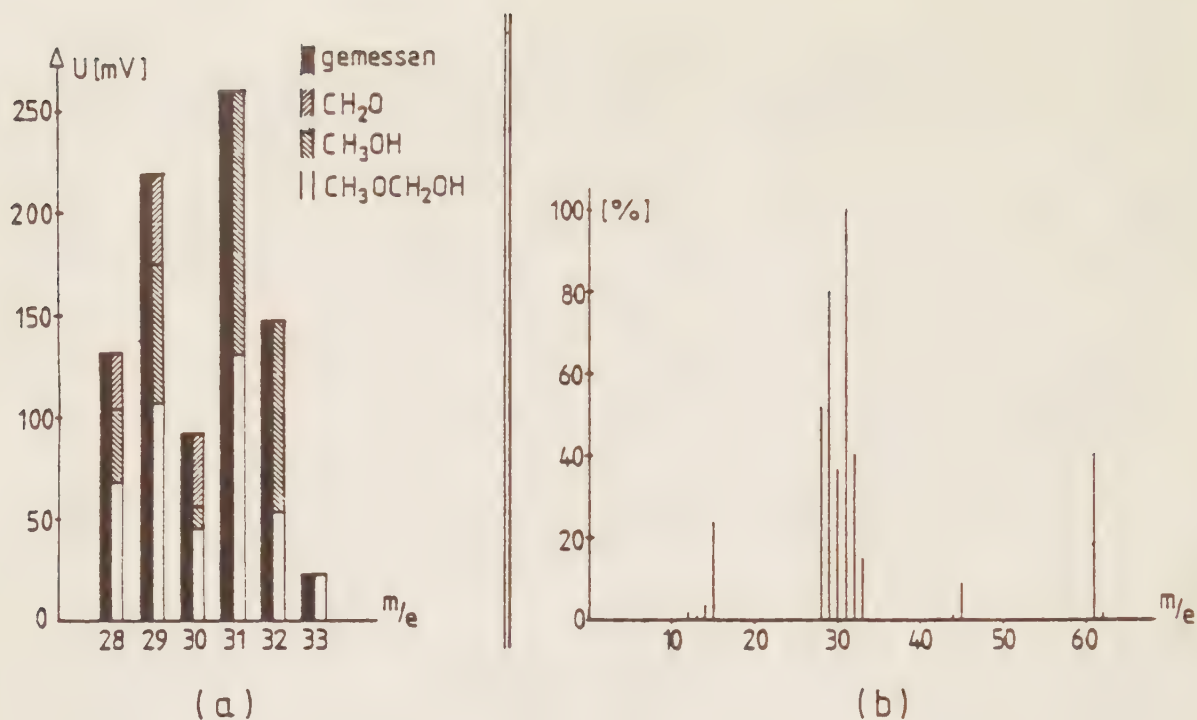


Abb. 4.15a: Zur Berechnung des Methoxymethanol-Massenspektrums.

Abb. 4.15b: Vollständiges Massenspektrum von Methoxymethanol.

spektren, also auch von denen während des Reaktionsablaufs, mit Hilfe des Least-Square-Programmes MASFIT die prozentuale Zusammensetzung des Spektrums bestimmt. In allen Fällen ließen sich die gemessenen Spektren nahezu exakt annähern. Erwartungsgemäß konnte dabei die Abnahme von Methanol und Formaldehyd und die Zunahme der Methoxymethanol-Konzentration beobachtet werden. Dies legte die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} in der Reaktion (4.42) nahe.

Da in einschlägigen Lehrbüchern für die Reaktionen zweiter Ordnung, die mit einem Gleichgewicht enden, meist nur die Formeln für gleiche Konzentrationen der Ausgangsstoffe zu finden sind, soll im folgenden kurz der allgemeine

Fall abgeleitet werden. $f(t)$, $m(t)$ und $h(t)$ seien die Konzentrationen von Formaldehyd, Methanol und Halbace-
tal in Abhängigkeit von der Zeit. Der Index "o" be-
deutet die Ausgangskonzentrationen ($t = 0$), der Index
"G" die Gleichgewichtskonzentrationen ($t \rightarrow \infty$). Dann
gilt

$$\frac{dh(t)}{dt} = k_1 f(t) m(t) - k_{-1} h(t) \quad (4.44a)$$

bzw.

$$\frac{dh(t)}{dt} = k_1 (f_o - h(t)) (m_o - h(t)) - k_{-1} h(t) \quad (4.44b)$$

Eine Betrachtung des Gleichgewichtszustandes liefert

$$k_{-1} = \frac{f_G m_G}{h_G} k_1 = K k_1 \quad (4.44c)$$

Damit transformiert sich (4.44b) zu

$$\frac{dh}{[h(t)]^2 - (f_o + m_o + K)h(t) + f_o m_o} = k_1 dt \quad (4.45)$$

Die Lösung der Differentialgleichung (4.45) lautet

$$\frac{1}{S} \ln \left| \frac{2h - Z^+}{2h - Z^-} \right| + \text{Konst.} = k_1 t \quad (4.46)$$

wobei

$$S = \sqrt{C} \quad (4.46a)$$

$$C = (f_o + m_o)^2 + 2(f_o + m_o)K + K^2 \quad (4.46b)$$

$$Z^+ = (f_o + m_o + K) + S \quad (4.46c)$$

$$Z^- = (f_o + m_o + K) - S \quad (4.46d)$$

verwendet wurde. Da $h_0 = h(t = 0) = 0$ ist, errechnet sich die Integrationskonstante zu

$$\text{Konst.} = \frac{1}{S} \ln \left| \frac{Z^-}{Z^+} \right| \quad (4.47)$$

Somit gilt

$$-k_1 t = \frac{1}{S} \ln \frac{(Z^- - 2h(t)) Z^-}{(Z^+ - 2h(t)) Z^+} \quad (4.48)$$

Nachdem in S, Z^- und Z^+ nur Ausgangs- und Gleichgewichtskonzentrationen vorkommen, und die Anteile $h(t)$ mit Hilfe des Programmes MASFIT für jedes aufgenommene Massenspektrum berechnet wurden, kann die rechte Seite von Gl. (4.48) gegen die Zeit aufgetragen werden. Die Steigung der resultierenden Geraden liefert k_1 . Geringfügige Fehler können sich daraus ergeben, daß die gasdynamisch bedingte überlineare Abhängigkeit des Methoxymethanolsignals vom Partialdruck nicht berücksichtigt werden kann. k_{-1} folgt aus Gl. (4.44c). Als Mittelwerte aus vier Messungen wurden

$$\begin{aligned} k_1 &= 3.9 \pm 0.2 \frac{\text{ltr}}{\text{mol sec}} \\ k_{-1} &= (2.2 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1} \\ K &= \frac{k_{-1}}{k_1} = (5.6 \pm 1.3) \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{ltr}} \end{aligned} \quad (4.49)$$

gewonnen.

Triviale Umformungen von (4.48) führen zur zeitabhängigen Funktion für die Konzentration des Methoxymethanols

$$h(t) = \frac{Z^-}{2} \frac{1 - e^{-Sk_1 t}}{1 - \frac{Z^-}{Z^+} e^{-Sk_1 t}} \quad (4.50)$$

Mit diesem Ausdruck und den bisher gewonnenen Daten kann ein Vergleich zwischen gemessenem und gerechnetem Verlauf von $h(t)$, $m(t)$ und $f(t)$, sowie des Gesamtdrucks $p(t)$ angestellt werden. Der in Abb. (4.16) dargestellte Verlauf der nach obiger Beziehung errechneten Konzentrationen zeigt gute Übereinstimmung mit den aus den Messungen erhaltenen Daten.

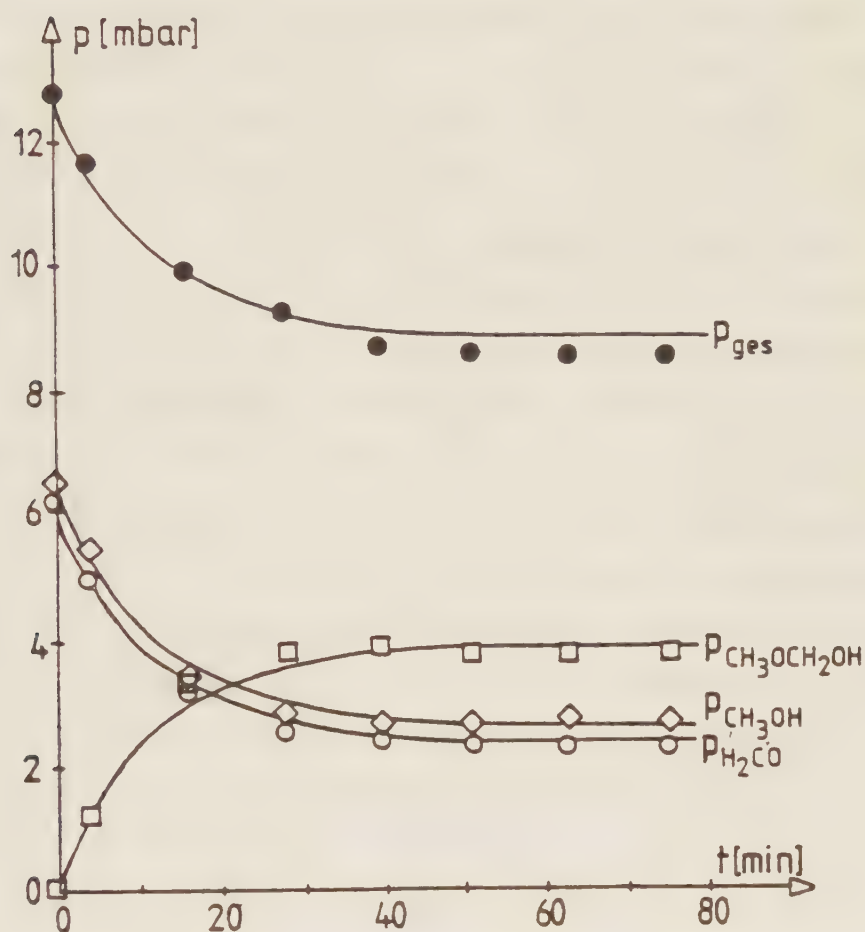


Abb. 4.16: Gemessene und berechnete Werte der Kinetik der Entstehung von Methoxymethanol in der Gasphase.

4.2.4 Untersuchung der cw-CO₂-Laserpyrolyse von Methanol in der Molekularstrahl-Apparatur

Die in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Vorversuche lassen bereits Vermutungen über das zu erwartende Zwischenprodukt zu: Das Vorliegen des Methoxymethanols nach der Bestrahlung weist eindeutig auf die Entstehung von Formaldehyd als Primärprodukt hin. Die Inversion des Peaks bei $m/e = 30$ im phasenempfindlichen Massenspektrum (Abb. (4.13)) ist ein weiterer starker Beweis hierfür, ebenso wie die drastische Verkleinerung der Peaks bei $m/e = 28$ und 29 gegenüber dem konventionellen Spektrum. Sie stellen eine Überlagerung von entstehendem Formaldehyd und abnehmendem Methanol dar. Die Inversion von $m/e = 30$ ist dabei gut sichtbar, weil im Massenspektrum von Methanol die Masse 30 sehr wenig auftritt, und somit der Beitrag der Formaldehydbildung überwiegt. Bei den Massen 28 und 29 überwiegt hingegen die Methanolabnahme gegenüber der Bildung von Formaldehyd. Bei fortgeschrittener Reaktion sind auch noch Beiträge von Methoxymethanol zu berücksichtigen (z.B. die relativ hohe Intensität von $m/e = 33$ im Lock-in-Spektrum, aber auch der große Unterschied von 31 und 32). Um eine weitestmögliche Entkoppelung der Komponenten zu erreichen, ist der Übergang zu Niederenergie-Massenspektren unvermeidbar, auch wenn dadurch Intensitätsprobleme in Kauf genommen werden müssen.

4.2.4.1 Die Niederenergie-Massenspektren von CO, CH₃OH, CH₂O und CH₂(OCH₃)(OH)

Zur Untersuchung, in wie weit eine Entkoppelung der be-

teiligten Komponenten überhaupt möglich ist, und unter welchen Bedingungen ein optimaler Kompromiß zwischen Intensität und Entkoppelung erreicht werden kann, werden von den wesentlichen auftretenden Molekülen die Ionisierungswahrscheinlichkeiten im Bereich zwischen 15 eV und 20 eV Elektronenenergie aufgenommen. Die Ergebnisse gibt Abb. (4.17) wieder. Die Werte für das Methoxymethanol wurden hierbei nach der in Abschnitt 4.2.3.2 beschriebenen Überlagerungsmethode erhalten. Das zur Absorption der Laserstrahlung eingesetzte SF_6 hat ein Auftrittspotential von 16.2 eV (SF_5^+) /107/. Fragmente werden damit im angegebenen Bereich nur schwach sichtbar. Um die einzelnen Komponenten miteinander vergleichen zu können, ist natürlich auch hier auf gleiche Einschußbedingungen in den Quadrupol zu achten. Durch Eichern der relativen Empfindlichkeiten können auch relative Konzentrationen errechnet werden, was für die Diskussion quantitativer Überlegungen unerlässlich ist (siehe Abschnitt 4.2.4.2.2).

Eine Betrachtung der relativen Werte in Abb. (4.17) zeigt, daß eine Entkoppelung des Formaldehyds durchaus möglich ist, eine Überlagerung von Methanol und Methoxymethanol auf den Massen 31 und 32 ist aber unvermeidbar. Dies wird im späteren Stadium der Reaktion zu Komplikationen führen, da dann Methoxymethanol in wesentlichen Konzentrationen vorliegt. Ein Beitrag zur Masse 28 ist bei allen Komponenten zu finden. Die im folgenden vorgestellten Spektren wurden ausnahmslos bei einer Elektronenenergie von 18 eV aufgenommen.

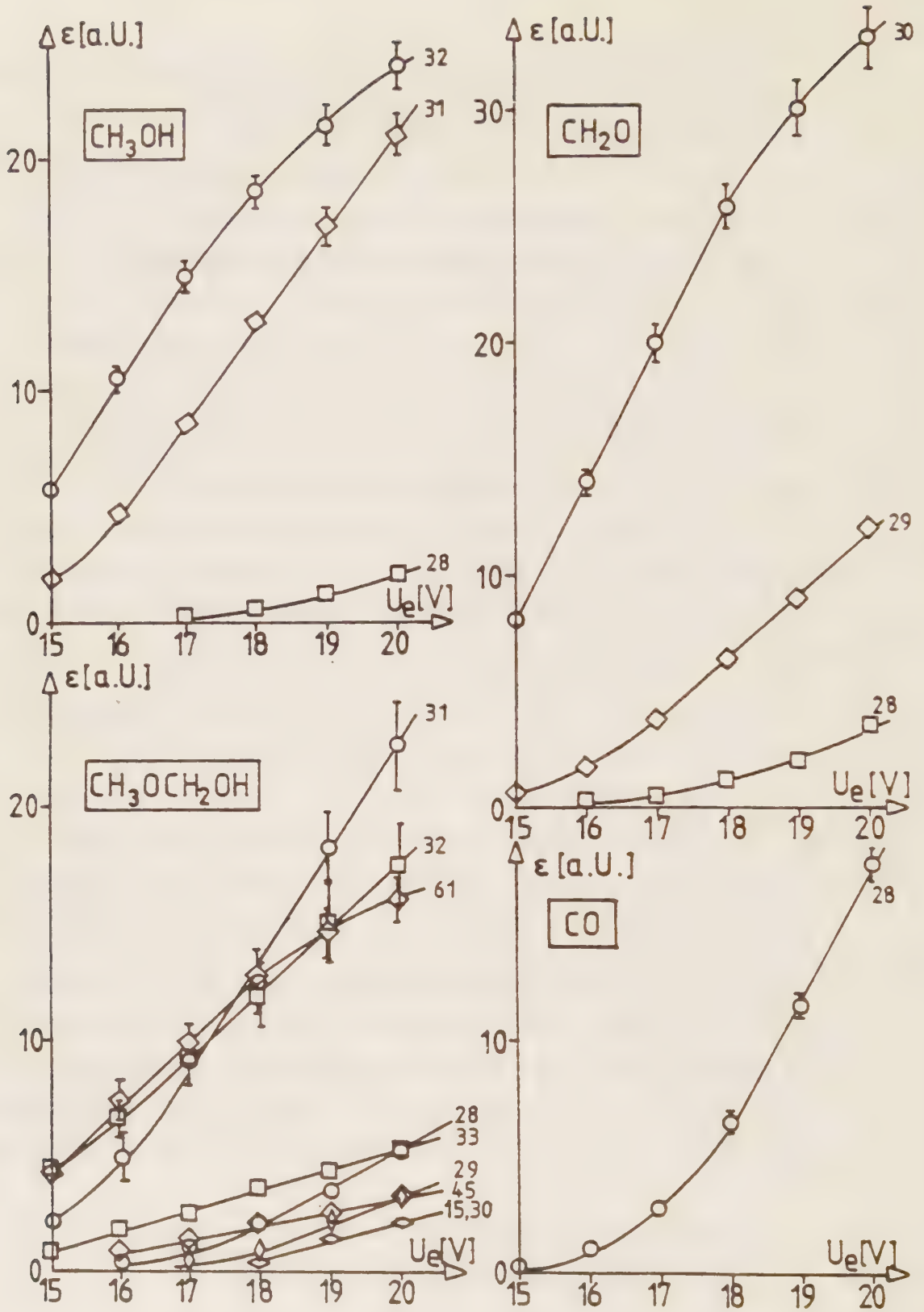


Abb. 4.17: Relative Empfindlichkeiten der Massensignale bei einer Ionisierungsenergie zwischen 15 und 20 eV.

4.2.4.2 Konventionelles und phasenempfindliches Massenspektrum bei der Methanol-Bestrahlung

Es wurde bereits im Abschnitt 4.1 deutlich, daß die zeitliche Modulation der Laserintensität als Rechteckfunktion in fast allen Fällen eine wesentlich komplexere Modulation der Massensignale zur Folge hat. Wie dort betont, tragen im phasenempfindlich gemessenen Spektrum nur die Grundfrequenzanteile des Impulses zur Messung bei. Die Impulsform beeinflusst sowohl die Amplitude des phasenempfindlichen Signals, als auch seine Phasenverschiebung gegenüber dem Erregersignal des Lasers (Phasenabgleich am Lock-in-Verstärker: $\Delta\varphi_{\text{Laser}} = 0$ (siehe Abschnitt 4, Anfang) . Es ist also ratsam, nicht nur konventionelles Massenspektrum und Amplitudenbetrag des phasensensitiven Massenspektrums (von Phasenabgleich unabhängig!) aufzuzeichnen, sondern zusätzlich $A \cos \Delta\varphi$ oder $A \sin \Delta\varphi$, um auch Information über Verzögerung und Vorzeichen des Meßsignals zu erhalten.

4.2.4.2.1 Die zeitliche Veränderung von konventionellem und phasensensitivem Massenspektrum im Ver- lauf der Reaktion

Während des Ablaufs der Reaktion ($\text{MeOH} \sim 52 \text{ mbar}$, $\text{SF}_6 \sim 26 \text{ mbar}$, $I_{\text{abs}} \sim 2 \text{ W}$, fok.) werden kontinuierlich Massenspektren aufgenommen. Die Aufnahmezeit für ein Spektrum über etwa 57 Massen (10-67) beträgt ca. 19 min., d.h. 3 $\mu\text{u/min}$. Dies ist bei der Diskussion der Spektren zu berücksichtigen^{*)}. Das konventionelle Massenspektrum

^{*)}Zur Notwendigkeit der langen Aufnahmezeiten siehe Abschnitt 3.6.3

(Abb. (4.18a)), also der Gleichspannungsmittelwert des modulierten Signals, zeigt die Zunahme von CO ($m/e = 28$) und CH₂O ($m/e = 29$ und 30). Das Auftreten des Halbacetals ($m/e = 61,45$) wird schwach sichtbar. Von Interesse ist auch das neue, wenn auch sehr geringe, Auftreten der Massen 16 (CH₄) und 18 (H₂O) im Verlauf der Reaktion. Die Methanolkonzentration nimmt ab.

Das phasenempfindliche Massenspektrum, also der Anteil der Grundfrequenz (Chopperfrequenz) am modulierten Massensignal gliedert sich nach obigen Überlegungen in drei Teile: die Spektren $|A|$, $A \cos \Delta\varphi$ und $A \sin \Delta\varphi$ *).

Ein Blick auf die Abb. (4.18b) - (4.18d) zeigt deutlich die Entstehung von CH₂O ($m/e = 29, 30$) und die Abnahme von MeOH ($m/e = 31, 32$) durch die Wirkung des Lasers. Im Vergleich zum konventionellen Massenspektrum tritt (wie aus Abb. (4.13) bereits bekannt) Methoxymethanol besonders intensiv auf. Die zeitliche Veränderung der Peakhöhen im Sinus- und Cosinus-Spektrum ist verschieden: Während zu Beginn der Bestrahlung die Massen 31 und 32 in beiden Zweigen das erwartete Methanolmuster (siehe konventionelles Spektrum, Abb. (4.18a)) aufweisen, tritt die Masse 32 im Laufe der Reaktion immer mehr in den Hintergrund, und zwar im Sinus-Kanal noch wesentlich deutlicher als im Cosinus-Kanal. Die Peakhöhe des Formaldehyd-Signals ($m/e = 29, 30$) zu Beginn der Bestrahlung ist im Sinuszweig größer als im Cosinuszweig. Zu Ende der Bestrahlung liegen umgekehrte Verhältnisse vor. Dieses Verhalten kann nur durch eine zur Amplitudenänderung zusätzlich auf-

*) Nach den Überlegungen in Abschnitt 4 Anfang, erscheint dann das Vorzeichen des Massensignals, also die Information über Zu- oder Abnahme einer Spezies im $A \cos \Delta\varphi$ -Kanal. Natürlich sind auch Impulsformen denkbar, wo die Überlegung nicht korrekt ist.

Abb. 4.18a: Die Änderung von konventionellem
Massenspektrum während der Bestrahlung.

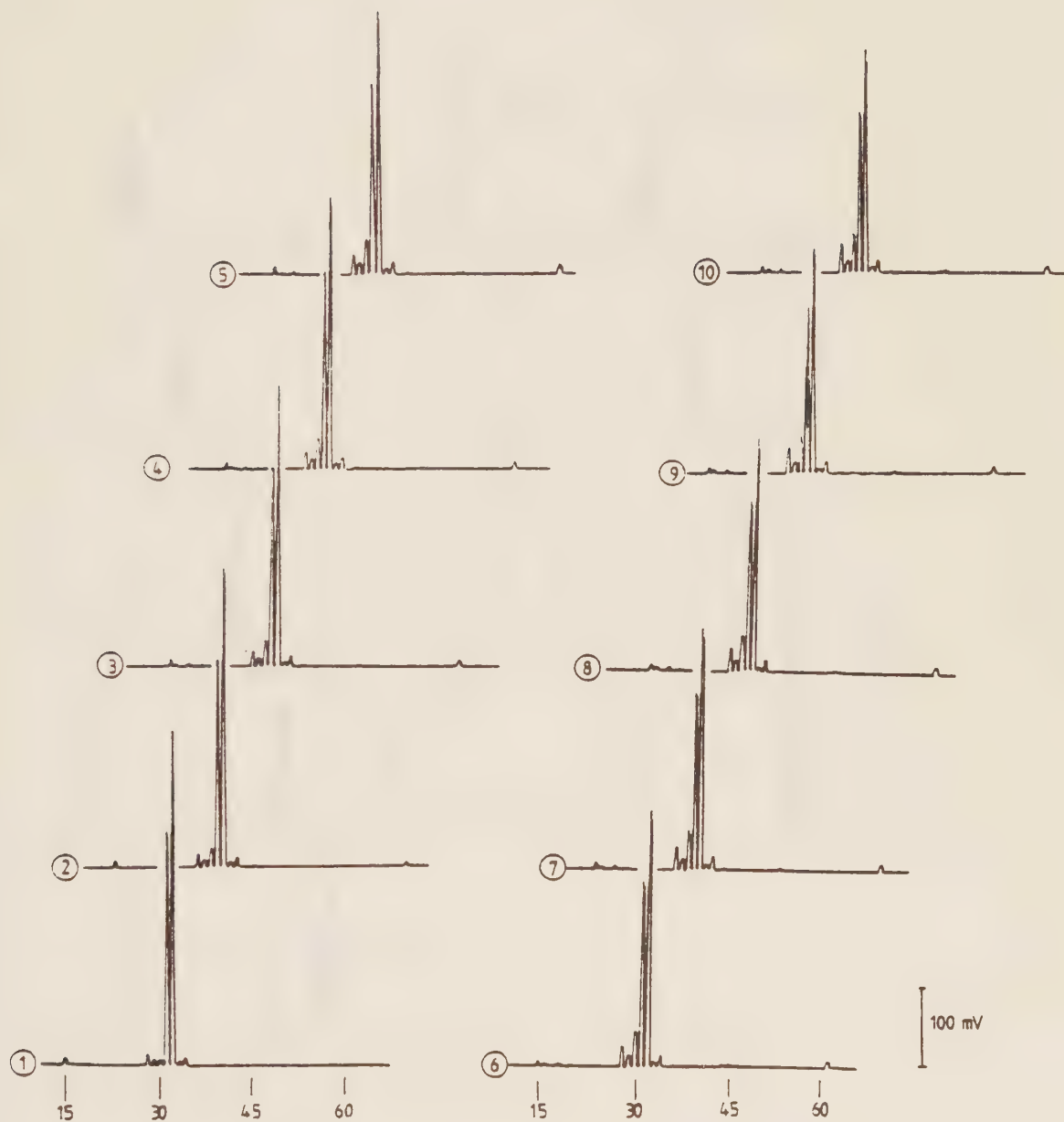
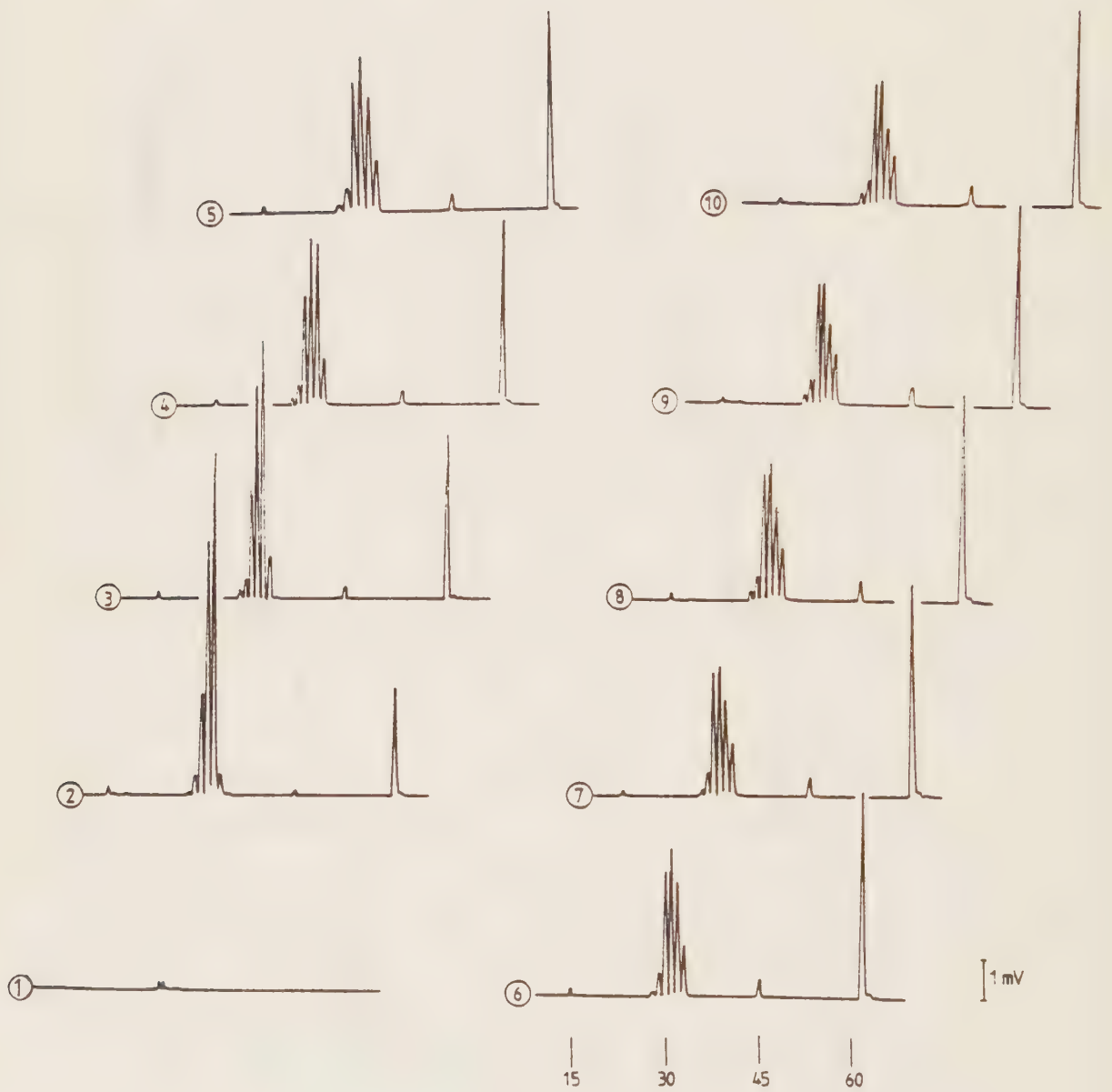


Abb. 4.18b: Die Änderung von phasenempfindlichem - | A |
Massenspektrum während der Bestrahlung.



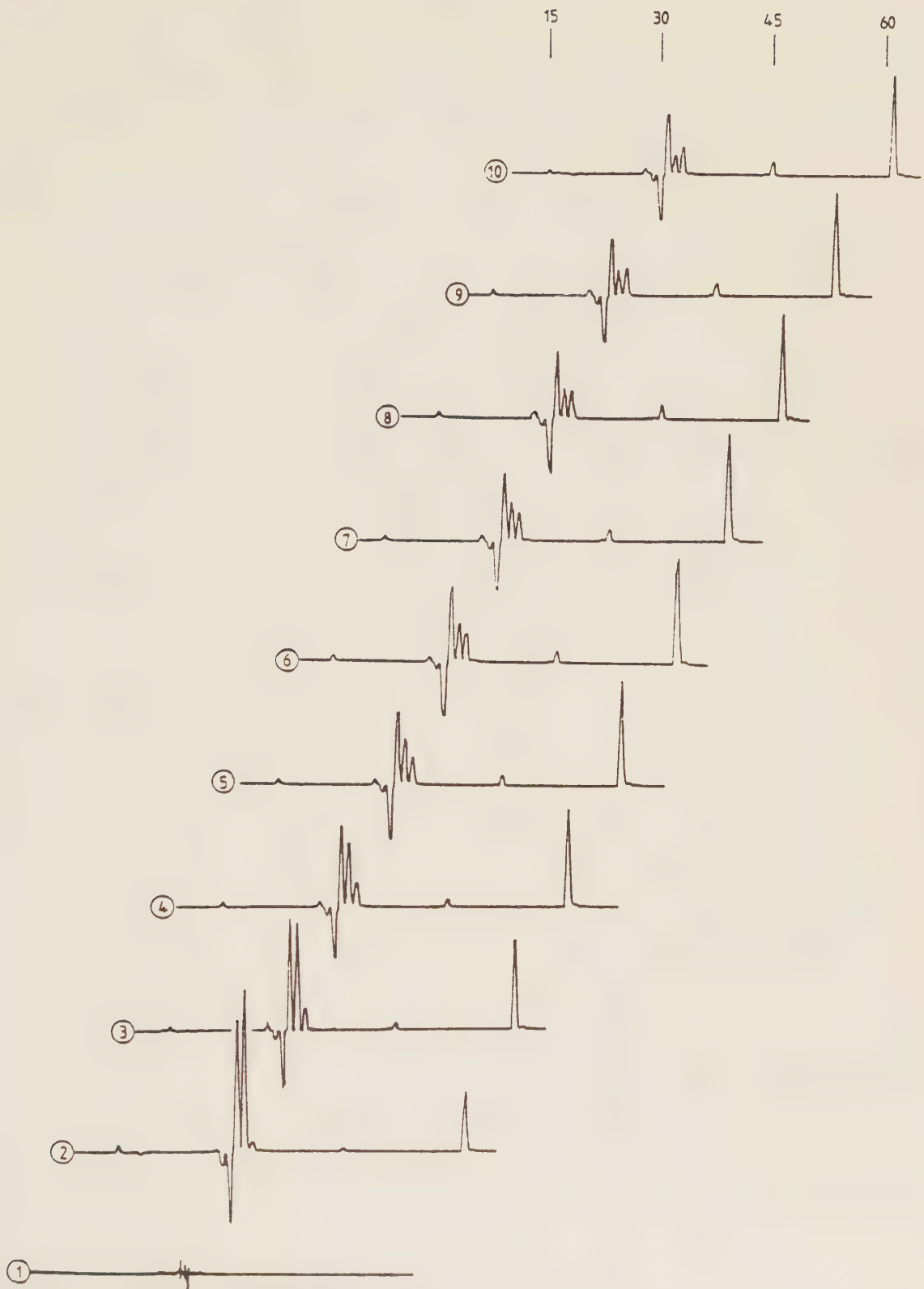


Abb. 4.18c: Die Änderung von phasenempfindlichem - $A \sin \Delta\varphi$ - Massenspektrum während der Bestrahlung.

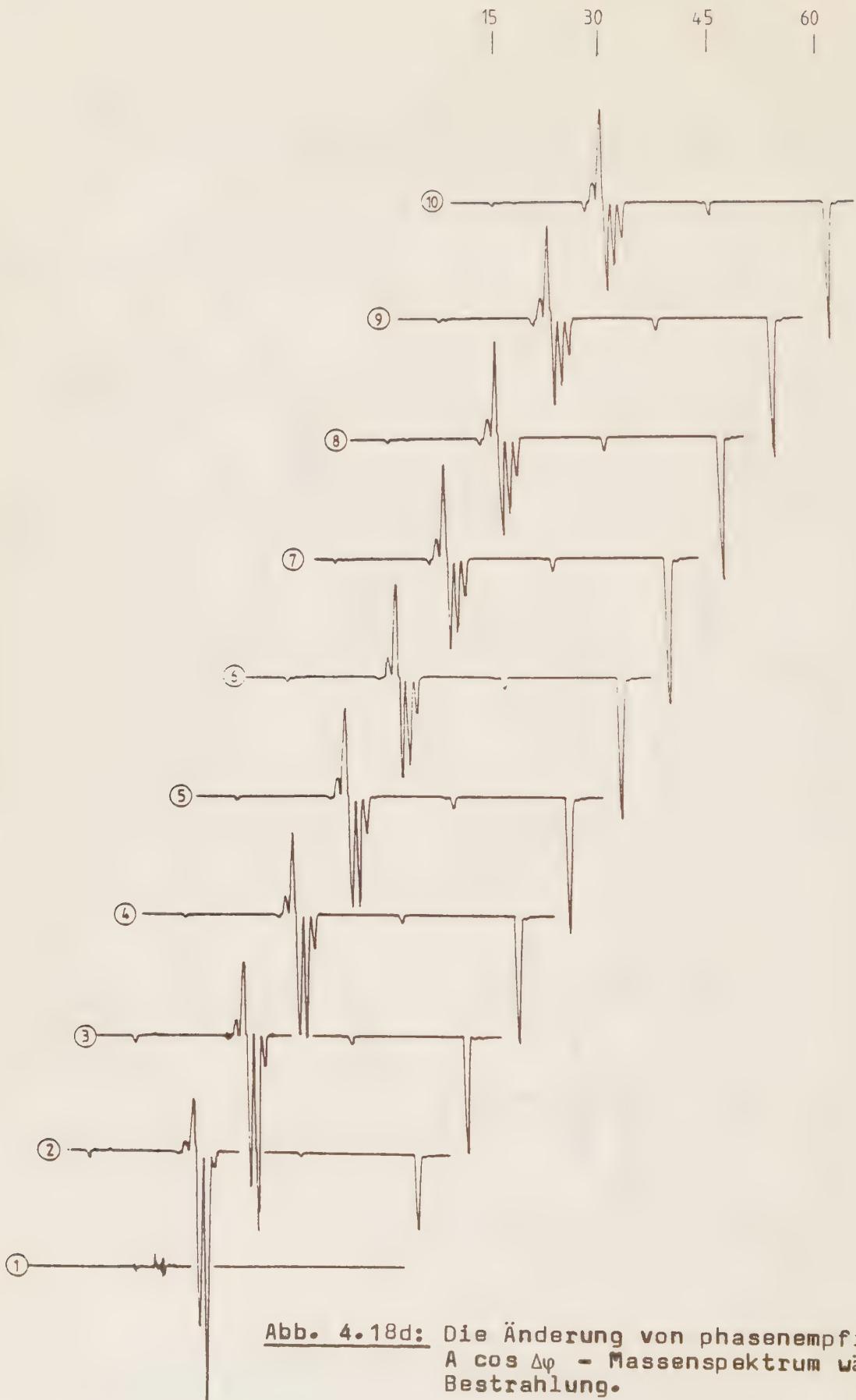


Abb. 4.18d: Die Änderung von phasenempfindlichem $A \cos \Delta\varphi$ - Massenspektrum während der Bestrahlung.

tretende Änderung in der Phasenbeziehung zwischen Referenzsignal und Massensignal erklärt werden. Für die stärksten Peaks sind $|A|$, $A \sin \Delta\varphi$, $A \cos \Delta\varphi$, sowie die daraus errechneten Phasenverschiebungen in Abb. (4.19a) - (4.19d) wiedergegeben. Starke Phasenänderungen treten

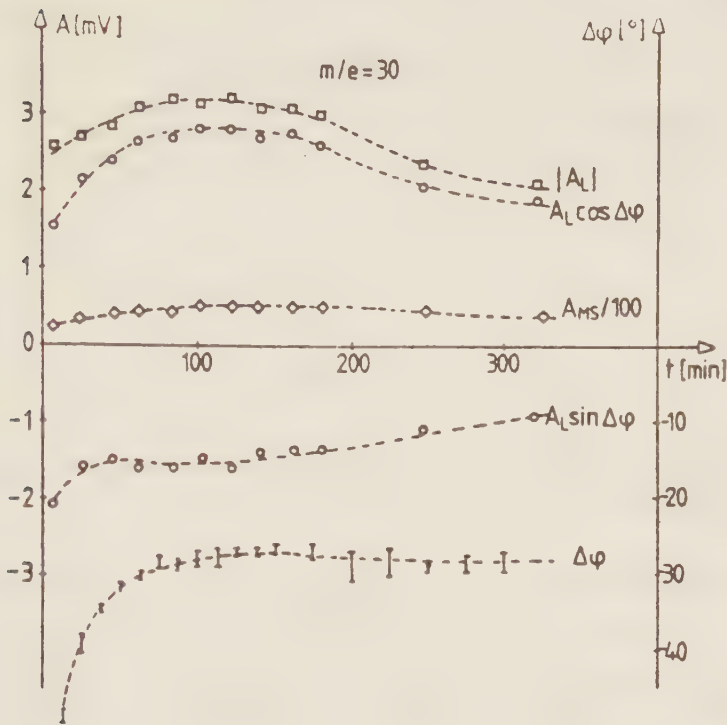


Abb. 4.19a
 $m/e = 30$

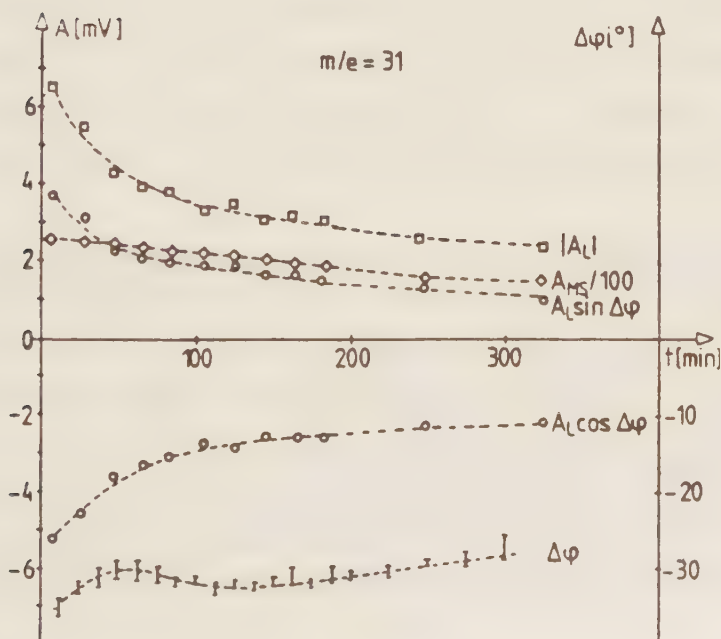


Abb. 4.19b
 $m/e = 31$

Abb. 4.19: Änderung von Amplituden und Phasen während der Bestrahlung für die stärksten Peaks im MS.

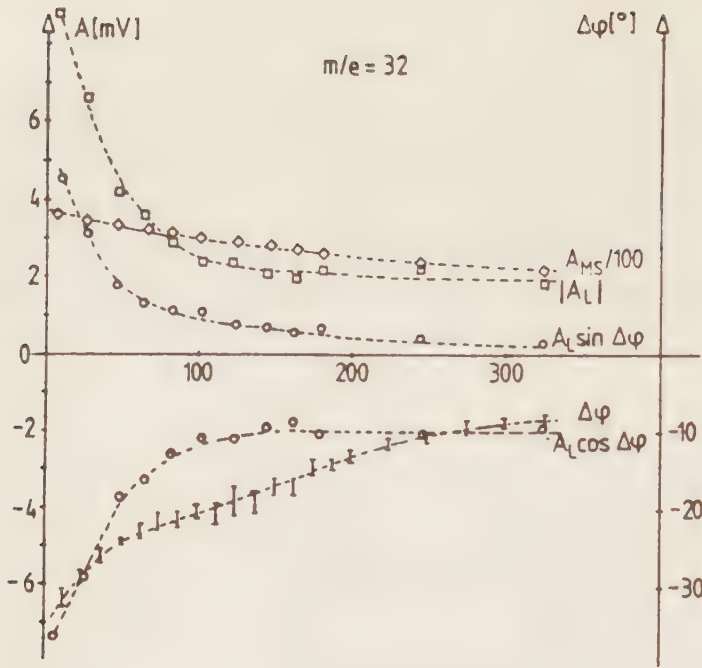


Abb. 4.19c
 $m/e = 32$

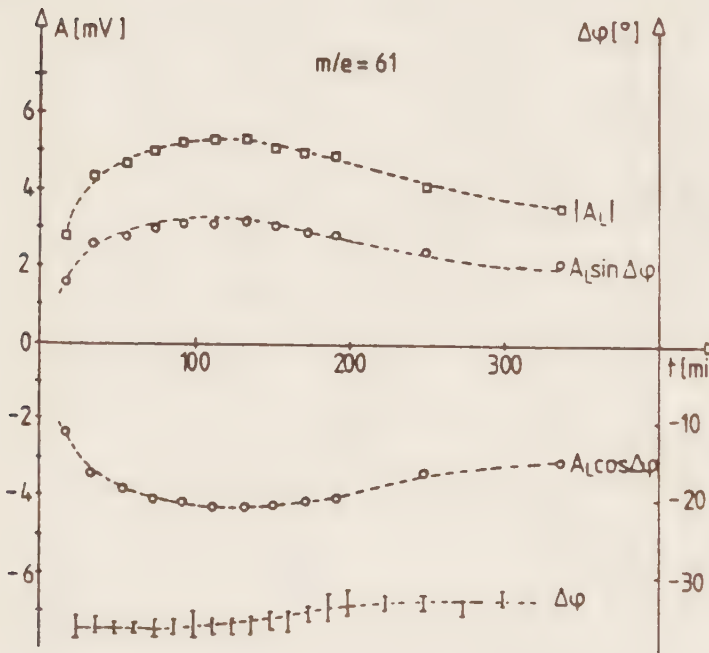


Abb. 4.19d
 $m/e = 61$

Abb. 4.19: Änderung von Amplituden und Phasen während der Bestrahlung für die stärksten Peaks im MS.

bei den Massen 30 und 32 auf, weniger starke bei 31 und 61. Untersucht man in gleicher Weise das Phasen- und Amplitudenverhalten einer nicht an der Reaktion teilnehmenden Komponente, also beispielsweise von in geringen Mengen zugesetztem Argon, so findet man keine Phasen- und

Amplitudenänderung (Abb. (4.19e)). Da die Phasenver-

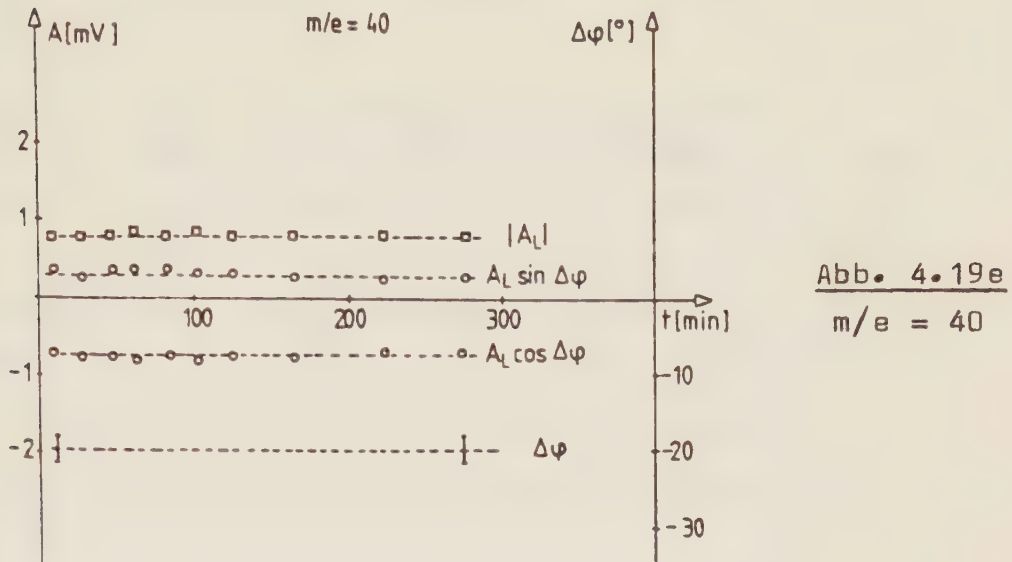


Abb. 4.19: Änderung von Amplituden und Phasen während der Bestrahlung für die stärksten Peaks im MS.

schiebung durch die Form der Impulse zustande kommt, kann dies nur bedeuten, daß die Impulsformen während der Reaktion Änderungen unterworfen sind. Für die nicht mit-reagierende Komponente trifft dies nicht zu. Wenn sich aber die Impulsform ändert, so ändern sich auch im Falle gleicher Impulshöhe Phase und Amplitude der Grundfrequenz, was die phasenempfindlichen Massenspektren erheblich verkompliziert und eine einfache Auswertung durch Betrachtung der Peakhöhen nicht zuläßt.

Wenn auch das Vorliegen von Formaldehyd als wesentlichem Primärprodukt und von thermisch sehr instabilem Methoxymethanol als einem Endprodukt mit den bisherigen Erkenntnissen als sicher angesehen werden kann, so ist doch für eine vollständige Interpretation der phasenempfindlichen Massenspektren die Kenntnis der Impulsformen unerläßlich. Insbesondere muß die Frage geklärt werden, warum sich die Impulsformen während der Reaktion ändern.

4.2.4.2.2 Analyse der Modulationsimpulse

Die Impulsform des modulierten Anteils des Massensignals ist in den meisten Fällen im Rauschen des Multipliers verborgen. Die Aufzeichnung erfolgt deshalb mit Hilfe eines Vielkanal-Analysators (siehe Abschnitt 3.6.3). Diese Methode erfordert natürlich eine gewisse Meßzeit, während der sich die Impulsform nicht wesentlich ändern sollte. Bei schwachen Signalen ist eine zuverlässige Messung der Impulsform daher nur nach Ablauf der Reaktion, also bei Gleichgewicht möglich.

4.2.4.2.2.1 Fourier-Analyse der Impulse

Der Vielkanal-Analysator liefert nur den zeitlichen Verlauf des Signals. Um auch quantitative Vergleiche anstellen zu können, sollte auch der Amplitudenwert bekannt sein. Eine Fourier-Analyse des Impulses kann zusammen mit den Meßwerten des Lock-in-Verstärkers ein näherungsweise Eichen ermöglichen. Da dort wegen der Frequenzselektivität nur die Amplitude der Grundfrequenz gemessen wird, wird durch Vergleich von Lock-in-Meßwert und durch Fourier-Analyse berechnetem Grundfrequenz-Anteil ein Eichfaktor erhalten: Beim Anlegen eines reinen Sinus-Signals mit der Amplitude S zeigt der $|A|$ - Ausgang des Lock-in-Verstärkers den Wert $|A| = S_{p-p}/\pi = 2S/\pi$ (S_{p-p} = Spitzenspannung des Sinus-Signals) /108/. Wird ein beliebiger Impuls eingespeist, so mißt man entsprechend $|A| = 2U^{(1)}/\pi$, wobei $U^{(1)} = ((U_{\sin}^{(1)})^2 + (U_{\cos}^{(1)})^2)^{1/2}$ der Betrag der Amplitude des Grundfrequenzanteils ist. Beschreibt man den willkürlich normierten Impuls durch eine Fourier-Reihe

$$f(t) = a_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \left(a_k \cos \frac{2\pi kt}{T} + b_k \sin \frac{2\pi kt}{T} \right) \quad (4.51)$$

mit

$$a_0 = \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt \quad (4.51a)$$

$$a_k = \frac{2}{T} \int_0^T f(t) \cos \frac{2\pi kt}{T} dt \quad (4.51b)$$

$$b_k = \frac{2}{T} \int_0^T f(t) \sin \frac{2\pi kt}{T} dt \quad (4.51c)$$

so erhält man als Spitzenwert $S_{p-p}^{(1)} = 2\sqrt{a_1^2 + b_1^2}$. Damit gilt für den Gesamtimpuls

$$U_{p-p} = \frac{|A| \pi}{\sqrt{a_1^2 + b_1^2}} \quad (4.52)$$

Da die Impulsformen ohnehin in diskretisierter Form vorliegen, werden obige Integrale in einem Rechenprogramm durch Überführung der Integrale in Summen berechnet

$$a_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i \quad (4.53a)$$

$$a_k = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N f_i \cos \frac{2\pi(i-1)k}{N} \quad (4.53b)$$

$$b_k = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N f_i \sin \frac{2\pi(i-1)k}{N} \quad (4.53c)$$

Die eingegebene Impulsform wird dann in %A_{Lock-in} ausgeplottet. Darüber hinaus werden der Einfluß auf den Gleichspannungsmittelwert (über a_0) und die theoretische Phasen-

verschiebung (über $\arctan(b_1/a_1)$) berechnet.

4.2.4.2.2 Die massenspezifische Betrachtung der Impulse

Im folgenden sollen die Impulsformen während der Reaktion von MeOH mit SF_6 als Absorber untersucht werden. ($I_{\text{ein}} = 20 \text{ W}$, fokussiert, $I_{\text{abs}} \sim 2 \text{ W}$, P(28), $10.6 \mu\text{-Band}$). Allen Messungen liegt auch hier, wenn nicht ausdrücklich auf andere Verhältnisse hingewiesen wird, ein Ausgangsgemisch von 52 mbar Methanol und 26 mbar SF_6 zu Grunde. Versuche an einem $\text{MeOH} : \text{SF}_6 = 52 : 13$ -Gemisch lieferten keine unterschiedlichen Ergebnisse. Ein Gemisch von $\text{MeOH} : \text{SF}_6 : \text{Ar} = 52 : 26 : 26$ zeigte ebenfalls nur schwach veränderte Verhältnisse. Allerdings scheint das Zusetzen von Argon die Qualität des Molekularstrahls positiv zu beeinflussen: Die Intensität aller gemessenen Komponenten ist etwas erhöht, das S/N-Verhältnis zeigt sich leicht verbessert.

Die Möglichkeit, die Amplitudenwerte der Impulse zu genauen quantitativen Überlegungen heranzuziehen, wird, wie in Abschnitt 3.6.1 betont, durch das ungünstige Verhältnis der Anzahl von Strahlteilchen zu Untergrundteilchen erheblich erschwert. Eine Eichung der relativen Empfindlichkeiten der einzelnen Komponenten (Abb. (4.17)) zur Umrechnung von Signalintensität auf Konzentration im Vorratsvolumen ist zwar möglich, kann aber nur auf die Gleichspannungskomponente angewendet werden (wie in Abschnitt 4.2.3). Im quasistatischen Fall kann die Zusammensetzung des Restgases im Nachweisvolumen als identisch mit der in der Zelle (und im Molekularstrahl) betrachtet werden, (abgesehen von eventuellen Entmischungs-

vorgängen an den Düsen): Das Verhältnis von Strahl- zu Restgasteilchen spielt keine Rolle. Anders liegt der Fall bei der Betrachtung der durch den Einfall des Lasers verursachten kurzzeitigen Änderungen. Hier müßte zur direkten Rückrechnung der tatsächlichen Konzentrationsänderung der Modulationsanteil der Strahlteilchen bekannt sein. Dies ist leider nicht der Fall! Somit können zwar über ein theoretisches Strahl-/Restgasteilchenverhältnis Abschätzungen durchgeführt, nicht aber exakte Werte aus der Messung direkt eingegeben werden. Die Betrachtungen beschränken sich daher im wesentlichen auf relative Werte, auf der Basis von Abb. (4.17). Wie im folgenden gezeigt wird, ist dies für die Erklärung der Änderung der Impulsformen ausreichend*).

4.2.4.2.2.2.1 m/e = 40 - Impuls zur Korrektur gasdynamischer Einflüsse

Wie in Abschnitt 4.2.4.2.1, Abb. (4.19e), besprochen, bleibt die Impulsform des Argonsignals in einem MeOH/Ar/SF₆-Gemisch während der Reaktion unverändert. Auch der Reaktionsablauf wird nicht wesentlich beeinflusst. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die gasdynamischen Effekte, denen Argon allein unterliegt, auch an den anderen Impulsen zu korrigieren: Dichteabnahme durch Aufheizen und Thermodiffusion gegenüber SF₆, sowie die Einstellung des Gleichgewichts beim Unterbrechen des Lasers sollten für Argon und Methanol etwa die gleichen Impulsformen er-

*) Die Berechnung erfolgt mit willkürlichen Konzentrationseinheiten (KE), in die die relativen Empfindlichkeiten von Abb. (4.17) eingerechnet werden müssen: Dabei gelte: $U_s = 1 \text{ mV}$ Signalspannung bei $\epsilon = 1 \text{ a.u.}$ relativer Empfindlichkeit entspreche $c = 100 \text{ K.E.} \Rightarrow c [\text{K.E.}] = \frac{U_s [\text{mV}]}{\epsilon [\text{a.u.}]} \times 100.$

zeugen. Dies wurde in Abschnitt 4.1.3 an Hand eines $N_2/Ar/SF_6$ -Gemisches gezeigt. Darüber hinaus ergab sich bei den Messungen in Abschnitt 4.1.3, daß die Peakhöhen des modulierten Signalanteils proportional zu denen des Gleichspannungsmittelwertes sind. Die Amplitude kann also zu der Peakhöhe im Gleichspannungsanteil in Beziehung gesetzt werden. Dies ist jedoch nur eine relative Eichung und läßt keine Schlüsse auf tatsächliche Konzentrationsänderungen zu. Führt man also eine Skalierung des Argonsignals nach Abschnitt 4.2.4.2.2 durch (Abb. (4.20a)) und bezieht die so gewonnenen Werte auf das Signal im konventionellen Massenspektrum, so erhält man den "gasdynamisch bedingten" Signalanteil aller Impulse, relativ zum Gleichspannungsmittelwert (Abb. (4.20b)).

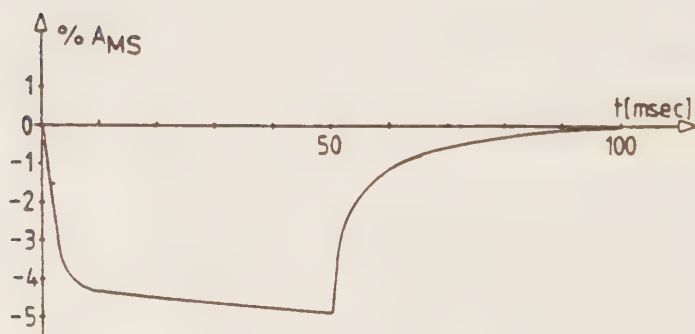
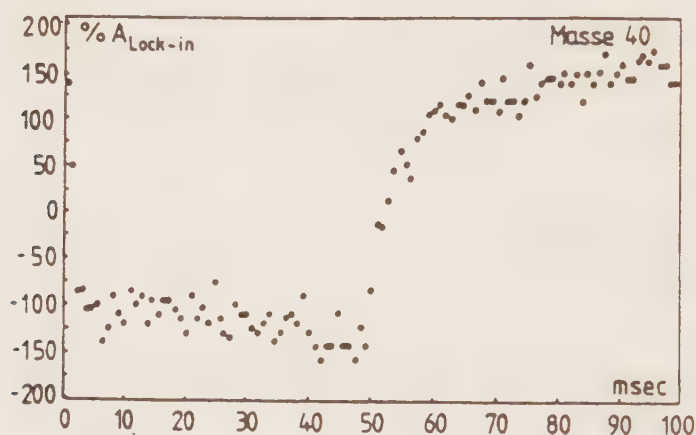


Abb. 4.20: Argon-Impuls und dessen Eichung auf % A_{MS} .

Dies ist zumindest so lange richtig, wie die Modulationsamplitude klein gegenüber der Gleichspannungsamplitude bleibt, und die Massendifferenz des betrachteten Moleküls zu Argon nicht allzu groß ist. Die Differenz aus gemessenem Impuls und "gasdynamisch bedingtem" Impuls sollte dann den "Chemie-Anteil" des Signals darstellen. Dieser ist allerdings nicht unbedingt nur kinetisch bedingt: Es bestimmen, beispielsweise wegen des Auftretens einer neuen Spezies in der Laserregion und des dadurch entstehenden Konzentrations- und Dichtegradienten, auch dann noch Transportprozesse die Impulsformen. Diese Transportvorgänge kommen insbesondere dann zum Tragen, wenn der Laserstrahl unterbrochen ist, und das System wieder einem Gleichgewicht zustrebt.

4.2.4.2.2.2.2 m/e = 31 und 32 - Methanol in der Anfangsphase der Bestrahlung

In der Anfangsphase der Bestrahlung kann davon ausgegangen werden, daß nur Methanol zu den Signalen für $m/e = 31$ und 32 beiträgt: Beide Impulse zeigen etwa die gleiche Phasenverschiebung von $\Delta\varphi = 35 - 37^\circ$ (Abb. (4.19b), (4.19c)), und das Verhältnis der Amplituden der Massen 31 und 32 im phasenempfindlichen Spektrum ist mit dem im konventionellen nahezu gleich^{*)} ($(A_{31}/A_{32})_{\sin} = 0.66$, $(A_{31}/A_{32})_{\cos} = 0.66$, $(A_{31}/A_{32})_{|A|} = 0.70$, $(A_{31}/A_{32})_{MS} = 0.70$). Dies entspricht auch dem Verhältnis in den Eichkurven (Abb. (4.17)): Es beträgt 0.69 bei 18 eV.

Die gemessene Impulsform für $m/e = 32$ (und 31) zeigt Abb. (4.21a). Die Aufnahmezeit betrug ca. 5 Minuten. Die Ordina-

^{*)} Auf $t = 0$ extrapolierte Werte in Abb. (4.19b) und (4.19c)

nate ist nach Abschnitt 4.2.4.2.2.1 geeicht. Die Phasenverschiebung dieses Impulses wurde zu 30.5° errechnet, was zufriedenstellend mit dem gemessenen Wert übereinstimmt. Aus Abb. (4.21b) entnimmt man die Korrektur des rein gasdynamischen Anteils. Als Faktoren wurden $A_{\text{Lock-in}} = 10 \text{ mV}^*)$ und $A_{\text{MS}} = 370 \text{ mV}^*)$ verwendet.

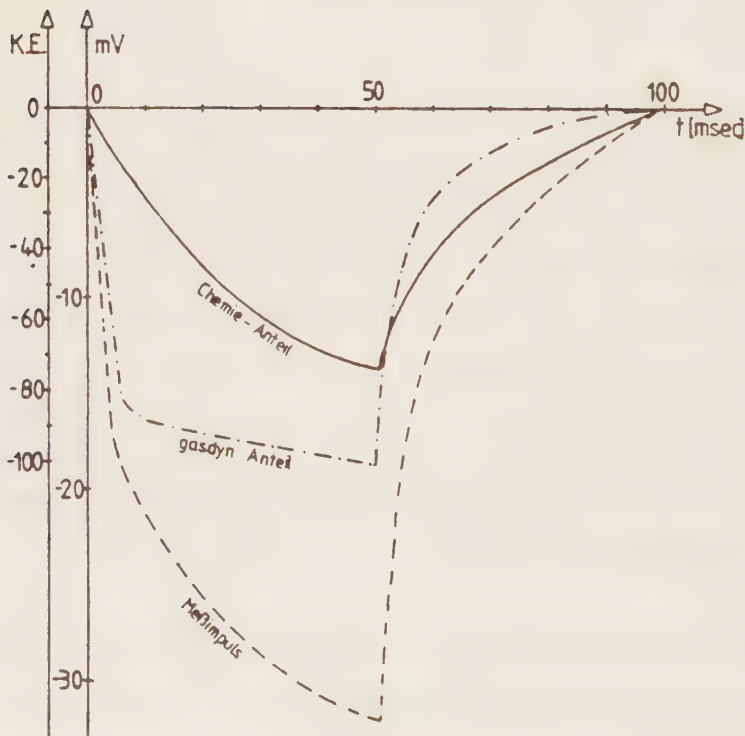
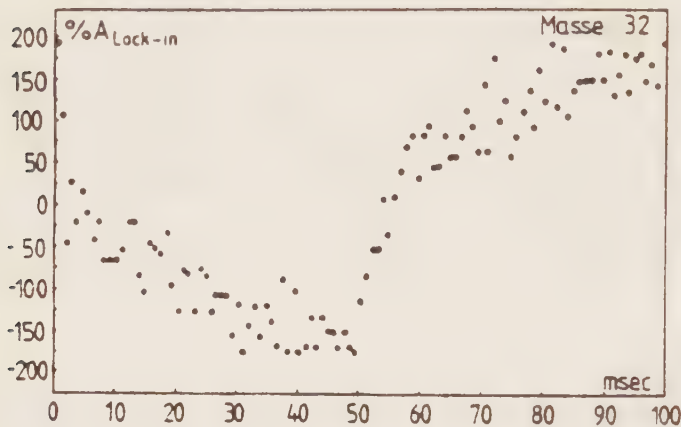


Abb. 4.21: Methanol-Impuls ($m/e = 32$) in der Anfangsphase der Bestrahlung (a) und dessen Korrektur (b).

*) Auf $t = 0$ extrapolierte Werte in Abb. (4.19b) und (4.19c)

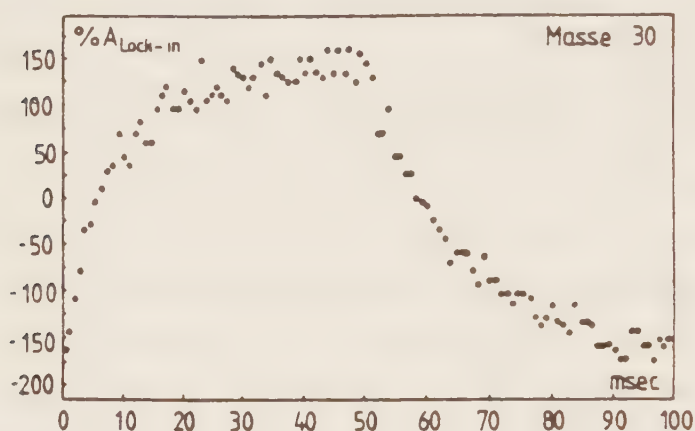
Im folgenden soll, trotz der oben geäußerten Bedenken, unter Zuhilfenahme des in 3.6.1 berechneten Strahl-/Untergrundteilchen-Verhältnisses von 0.15, versucht werden, eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k zu berechnen. Geht man bei der Methanolzersetzung von einer Reaktion erster Ordnung aus, so sollte ein logarithmisches Auftragen von $1 + \frac{C}{C_0}$ gemäß $\ln \left(1 + \frac{C}{C_0}\right) = -kt$ eine fallende Gerade ergeben. In Wahrheit zeigt sich jedoch eine Kurve, die nach etwa 15 msec vom Verlauf der Gerade nach oben abbiegt, d.h. die Konzentrationsänderung wird geringer als es die Kinetik erwarten ließe. Dies mag ein Hinweis auf durch die Reaktion bedingte Transportphänomene sein. Der Zerfall des Methanols im Umfeld des Lasers verursacht einen Konzentrationsgradienten, der durch Andiffusion von Methanol teilweise ausgeglichen wird. Zusätzlich sorgt das Einsetzen der Konvektion für die Nachlieferung von Teilchen. Das Konzentrationsverhalten strebt also in diesem vereinfachten Bild einem Gleichgewichtswert an, wo sich Zerfalls- und Nachlieferungsgeschwindigkeit gerade ausgleichen. Dieser Wert wird unter den vorliegenden Bedingungen während der Offenzeit des Choppers offenbar nicht erreicht. Der Anstieg nach dem Abblocken des Lasers ist im wesentlichen wohl diffusionsbedingt, jedoch findet in dieser Zeit auch die Reaktion mit dem entstandenen Formaldehyd zum Methoxymethanol statt. Aus der oben beschriebenen Geraden (zu kleinen Zeiten) schätzt man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k zu etwa 10 sec^{-1} ab. Wendet man die von C.J.M. Fletcher /95/ gefundene Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante an^{*)}, so kann die Temperatur in der zur Messung beitragenden Zone zu etwa 1200 K abgeschätzt werden. Diese Größen sind natürlich auf Grund der schlechten Voraussetzungen und der Ver-

^{*)} Nach C.J.M. Fletcher /95/ gilt $\ln (1/\tau_{1/2}) = 30.8 - \frac{68000}{RT}$

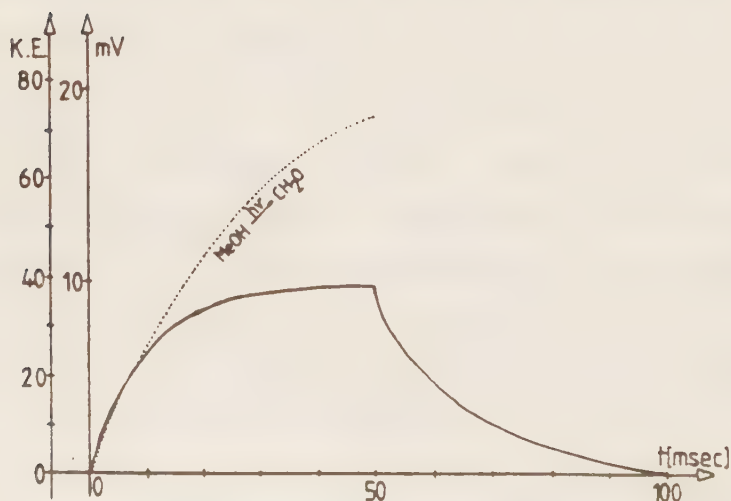
einfachungen mit erheblichen Fehlern belastet, scheinen aber dennoch in der richtigen Größenordnung zu liegen.

4.2.4.2.2.2.3 $m/e = 30$ und 29 - Formaldehyd in der Anfangsphase der Bestrahlung

Die Analyse des für die Masse 30 in den ersten zwei Minuten der Bestrahlung gemessenen Impulses (Abb. (4.22a)) ergibt in analoger Weise das auf Konzentrationseinheiten umgerechnete Signal (Abb. (4.22b)). Bei der Fourier-Ana-



(a)



(b)

Abb. 4.22: Formaldehyd-Impuls ($m/e = 30$) in der Anfangsphase der Bestrahlung (a) und dessen Skalierung (b).

lyse des Vielkanalanalysator-Signals ergibt sich jedoch eine Phasenverschiebung von 35° gegenüber dem Lasersignal, was nicht mit dem extrapolierten Wert von Abb. (4.19a) übereinstimmt. Eine genauere Untersuchung des Lock-in-Meßwertes zeigt, daß eine Extrapolation im Falle von $m/e = 30$ (und 29) nicht gerechtfertigt ist^{*)} (Abb. (4.22c)): Mit Hilfe eines Rechenverstärkers wird

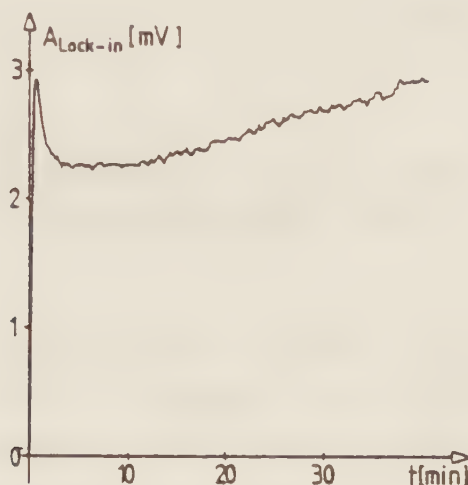


Abb. 4.22c: $|A|$ -Spannung des Formaldehyd-Signals in der Anfangsphase.

$\sin \Delta\varphi$ zum Zeitpunkt $t = 1$ min zu 0.64 bestimmt, was einer Verzögerung von etwa 40° entspricht.

Die Konzentration des Formaldehyds bleibt - wie ein Vergleich mit dem aus Abb. (4.21b) gewonnenen Verlauf zeigt - praktisch immer unter der, die sich aus dem Zerfall des Methanols ergäbe. Dies hat drei Gründe: Erstens wird der entstandene Formaldehyd in der heißen Zone weiter zu CO und H_2 zersetzt, zweitens erfordert der durch Formaldehyd-

^{*)} Bei den anderen Massen wurde auf gleiche Weise eine Rechtfertigung für die Extrapolation gefunden.

bildung entstandene Konzentrationsgradient einen Ausgleich durch Wegdiffusion der verbliebenen Formaldehydmoleküle, und drittens sorgt die einsetzende Konvektion für eine Entfernung des Formaldehyds. In kühlen Zonen reagiert dann Formaldehyd mit Methanol zum Halbacetal. Alle drei Vorgänge verursachen ein Abflachen des Formaldehydsignals. Da die Phänomene quantitativ nicht faßbar sind, erscheint hier die Abschätzung von Geschwindigkeitskonstanten nicht mehr sinnvoll.

4.2.4.2.2.2.4 m/e = 28 - Kohlenmonoxid in der Anfangsphase der Bestrahlung

Die Bildung des CO in der Anfangsphase der Bestrahlung kann nicht beobachtet werden, da das schlechte Signal/Rauschverhältnis bei $m/e = 28$ zu lange Meßzeiten erforderlich macht. Dies ist eine Folge der geringen relativen Ionisierungswahrscheinlichkeit von CO ($m/e = 28$) gegenüber H_2CO ($m/e = 30$) und CH_3OH ($m/e = 32$) bei 18 eV Elektronenenergie (Abb. (4.17)). Außerdem liefern alle anderen vorliegenden Komponenten CO-Bruchstücke, so daß wegen komplexer Korrekturen kein zuverlässiger Konzentrationsverlauf von CO erhalten werden kann.

4.2.4.2.2.2.5 m/e = 61, 45 und 33 - Methoxymethanol nach ca. 4 Std. Bestrahlungszeit

Bei Masse 61 steht einem auffallend intensivem Signal im phasenempfindlichen Massenspektrum ein sehr kleines im konventionellen gegenüber. Dies muß bedeuten, daß der (M-1)-Peak des Methoxymethanols beim Einschalten des Lasers

sehr starken Änderungen unterworfen ist. Die Aufnahme der Impulsform (Abb. (4.23a)) zeigt, daß der Abfall

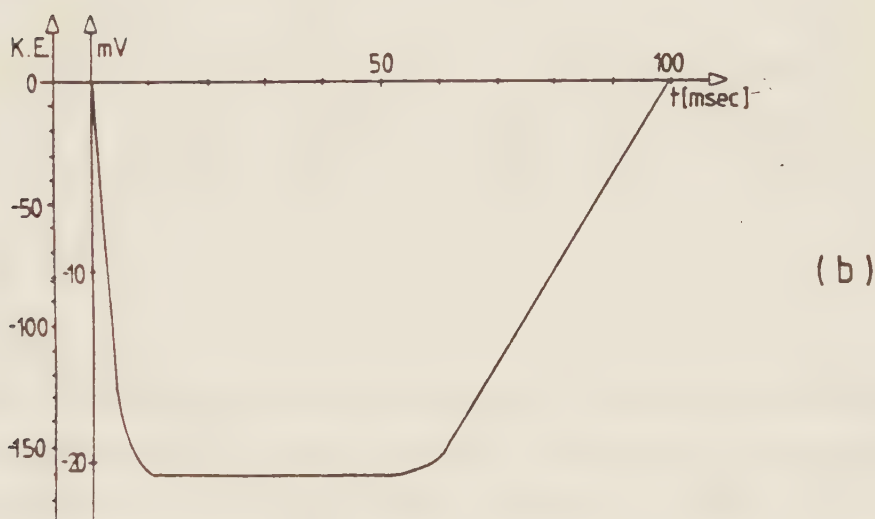
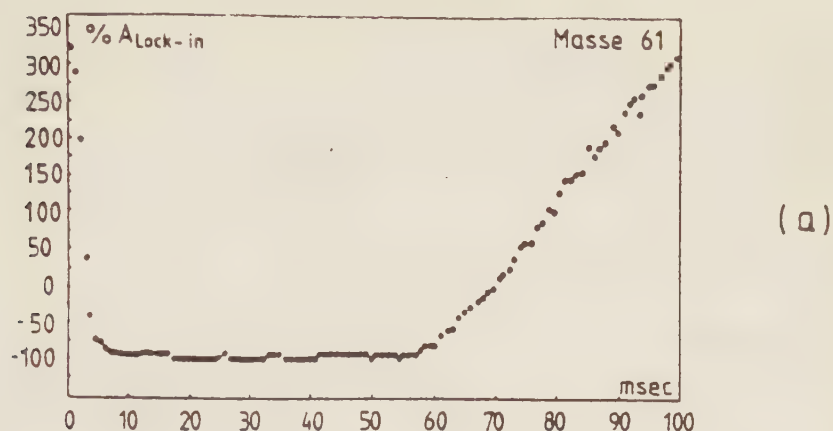


Abb. 4.23: Impulsform des Massensignals $m/e = 61$ (a) und dessen Eichung auf relative Konzentrationseinheiten (b).

beim Einschalten des Lasers nur wenige Millisekunden erfordert. Er liegt damit im Bereich der Anstiegszeit des Lasers. Auffallend ist, daß der Abfall bei den ebenfalls dem Methoxymethanol zuzuordnenden Massen 33 und 45 (Abb. (4.24) und (4.25)) langsamer erfolgt. Dabei könnte bei

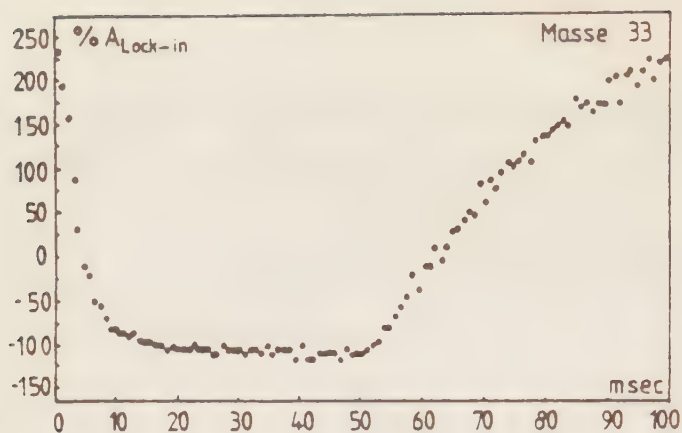


Abb. 4.24:

Impulsform des Massensignals $m/e = 33$.

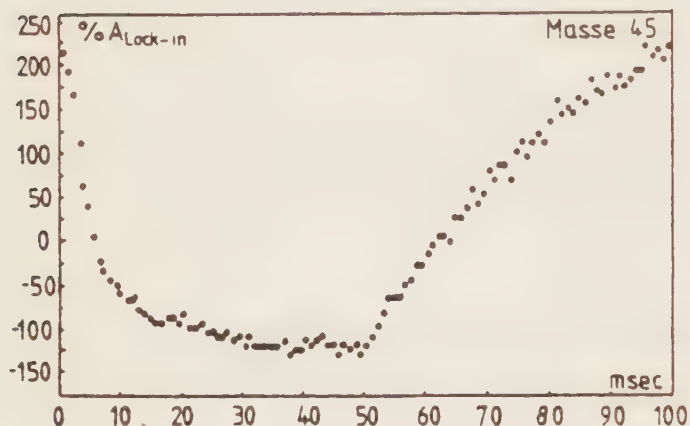


Abb. 4.25:

Impulsform des Massensignals $m/e = 45$.

Masse 45 in Spuren vorliegender Dimethyläther eine Rolle spielen, dessen intensivster Peak erwartungsgemäß bei $M-1$ auftritt /109/. Die Unterschiede zwischen Masse 61 und 33 können damit freilich nicht erklärt werden. Möglicherweise spielt Temperaturabhängigkeit im Fragmentierungsverhalten des Methoxymethanols hier eine Rolle. Damit könnte auch die Verzögerung des Anstiegs im Signal $m/e = 61$ gegenüber dem Abschalten des Lasers als Folge der Temperaturabfallzeit erklärt werden. Die Signale $m/e = 45$ und 33 weisen keine meßbare Verzögerung auf. Wäre aber die Bildung von Methoxymethanol verzögert, so müßte auch hier ein verspäteter Anstieg erfolgen. Im langsamen Anstieg für Zeiten zwischen 50 und 100 msec, spiegelt sich die bi-

molekulare Bildung des Halbacetals wieder.

Die Tatsache, daß die Impulse auf einen konstanten Wert abfallen, legt den Schluß nahe, daß das in der zur Messung beitragenden Schicht vorliegende Methoxymethanol vollständig zerfällt. In diesem Fall kann die Dichtekorrektur unterbleiben. Die übliche Skalierung führt auf einen Konzentrationsabfall um ca. 160 KE (Abb. (4.23b)).

Der so gewonnene Anhaltspunkt für die thermische Instabilität des Methoxymethanols mag ein weiterer Beweis dafür sein, daß sich die wesentlichen Unterschiede im Reaktionsablauf bei herkömmlicher Pyrolyse und Laser-Pyrolyse durch die unterschiedlichen Temperaturprofile ergeben: Während im einen Fall nahezu homogene Temperaturverhältnisse die Bildung des Methoxymethanols verhindern, kann als Folge des hohen Temperaturgradienten im Fall der Laserheizung der Weiterzerfall des Formaldehyds teilweise verhindert werden, indem das Formaldehydmolekül die heiße Zone vor seiner Weiterzersetzung verläßt. Gründe hierfür sind - wie oben beschrieben - Diffusion und Konvektion. Im kalten Bereich des Reaktionsgefäßes findet dann die Gleichgewichtsreaktion zwischen Methanol und Formaldehyd zum Methoxymethanol (siehe Abschnitt 4.2.3) statt. Gelangt ein Methoxymethanolmolekül wieder in die Laserzone, so tritt wiederum Zersetzung ein.

4.2.4.2.2.2.6 $m/e = 30$ (und 29) - Formaldehyd nach ca. 4 Std. Bestrahlungszeit

Während der Reaktionszeit verändert sich die Impulsform des Signals für $m/e = 30$ (und 29) zu der in Abb. (4.26a) gezeigten Form. Gegenüber dem Signal, das zu Zeiten ge-

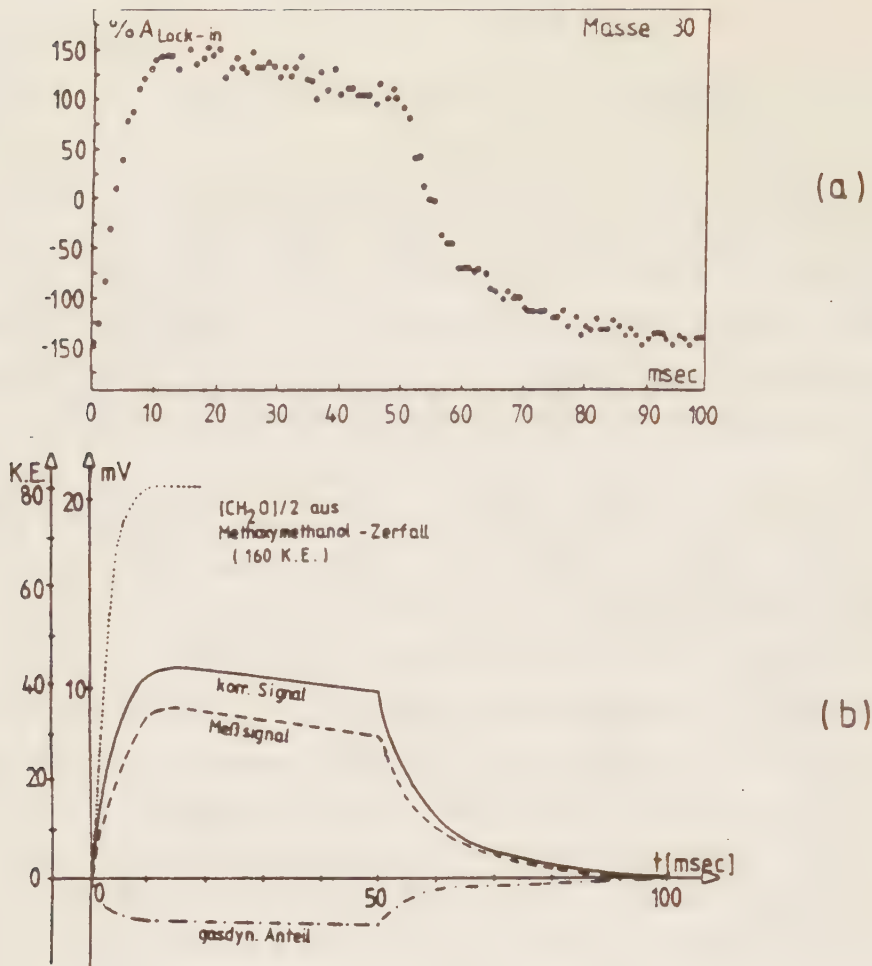


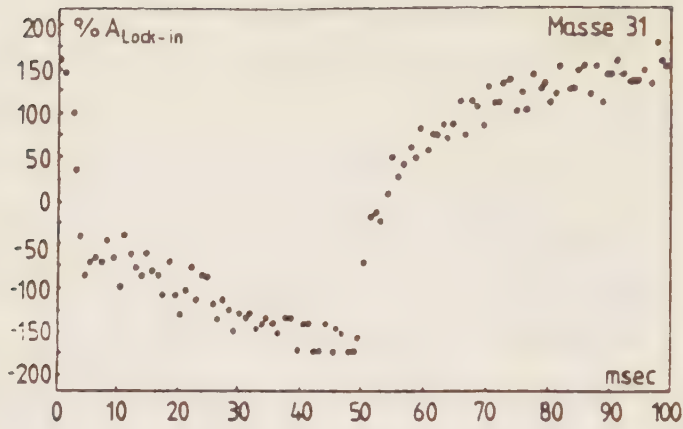
Abb. 4.26: Impulsform des Massenpeaks $m/e = 30$ nach ca. 4 Std. Bestrahlungszeit (a) und dessen Korrektur (b).

messen wurde, wo praktisch kein Methoxymethanol vorlag, liegt ein steilerer Anstieg, sowie ein leichter Abfall nach Durchlaufen eines Maximums nach etwa 10 msec vor. Da zur Masse 30 (und 29) nur Formaldehyd merklich beiträgt (siehe Abb. (4.17)), muß der veränderte zeitliche Verlauf auf neue Verhältnisse in der Formaldehyd-Konzentration zurückzuführen sein. Dies ist aber leicht verständlich: Geht man davon aus, daß der rasche thermische Zerfall des Methoxymethanols (siehe 4.2.4.2.2.5) im wesentlichen zu Methanol und Formaldehyd führt, so muß

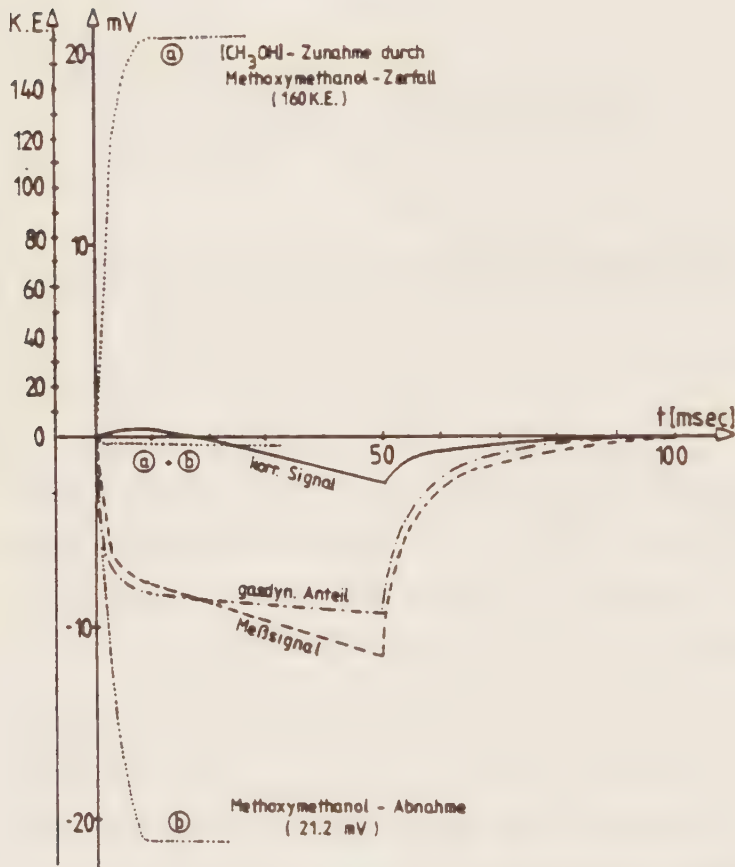
das Formaldehydsignal einen steileren Anstieg erfahren, als dies bei der Bildung aus Methanol (siehe 4.2.3.2.2.2.2) der Fall war (Abb. (4.26b)). Der weitere Verlauf ist dann durch den Abbau des Konzentrationsgradienten durch Diffusion, durch Neubildung aus Methanol (das ebenfalls zusätzlich aus Methoxymethanol entsteht), und durch den Zerfall in Kohlenmonoxid und Wasserstoff bestimmt. Die Vielzahl der Phänomene, insbesondere ungenaue Kenntnis der Transportvorgänge, lassen es nicht sinnvoll erscheinen, quantitative Überlegungen anzustellen.

4.2.4.2.2.2.7 m/e = 31 und 32 - nach ca. 4 Std.
Bestrahlungszeit

Im Gegensatz zu den Erfahrungen bei Formaldehyd ($m/e = 29$ und 30) nach 200 min. (siehe 4.2.4.2.2.2.6) und bei Methanol zeigen die Impulse von Masse 31 und 32 nach längerer Reaktionszeit sehr unterschiedliche Signalformen (Abb. (4.27a) und (4.28a)). Während bei Masse 31 die Signalform qualitativ praktisch unverändert ist, zeigt Masse 32 eine auffallende Spitze gleich zu Beginn der Bestrahlung. Die drastische Änderung bei Masse 32 äußert sich auch in einer starken Verkürzung der Verzögerungszeit, bzw. der Phasenverschiebung, wie Abb. (4.19c) verdeutlicht. Die Korrektur des rein gasdynamischen Anteils, die wegen der nach wie vor hohen Methanolkonzentration erheblich ist, bringt den Beitrag von Masse 31 innerhalb der Genauigkeit nahezu vollständig zum verschwinden (siehe Abb. (4.27b)), während sich bei Masse 32 ein dem Formaldehydsignal, $m/e = 30$, sehr ähnlicher Ablauf ergibt (Abb. (4.28b)). Die Erklärung für das unterschiedliche Verhalten beider Massenpeaks gibt die Messung der relativen Ionisierungswahrscheinlichkeiten (Abb. (4.17)): Im Gegensatz zu den Massen 29 und 30, liefert Methoxymethanol wesentliche Beiträge



(a)



(b)

Abb. 4.27: Impulsform des Massenpeaks $m/e = 31$ nach ca. 4 Std. Bestrahlungszeit (a) und dessen Korrektur (b).

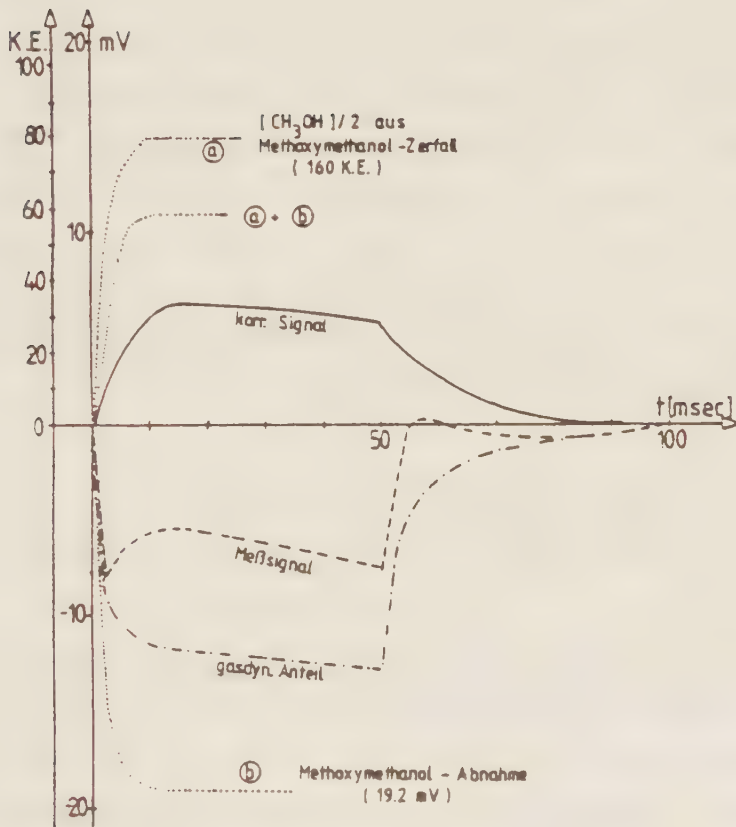
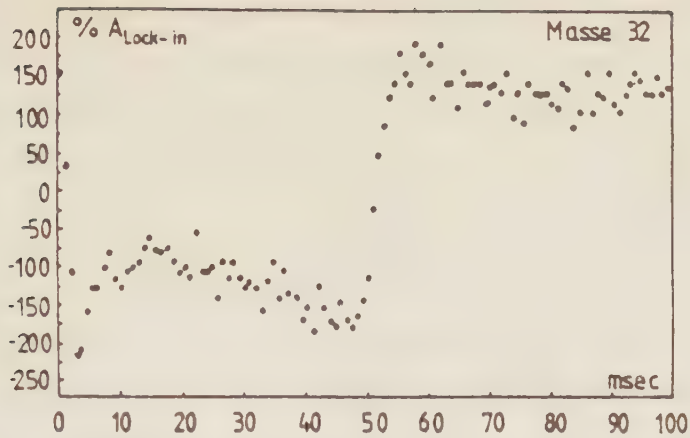


Abb. 4.28: Impulsform des Massenpeaks $m/e = 32$ nach ca. 4 Std. Bestrahlungszeit (a) und dessen Korrektur (b).

zu den Massen 31 und 32. Bei den Massen 29 und 30 prägt also nur die Formaldehydkonzentration den Verlauf. Die Massen 31 und 32 sind zusätzlich zur Methanolkonzentration durch die Beiträge des Methoxymethanols überlagert. Daraus ergeben sich die unterschiedlichen Impulse: Im Falle der Masse 31 haben Methoxymethanol und Methanol nahezu die gleiche Ionisierungswahrscheinlichkeit. Dies bedeutet, daß der Signalabnahme von ca. $-21.2 \text{ mV}^{*)}$ durch den Methoxymethanolzerfall eine etwa gleichgroße Signalzunahme durch die entstehenden 160 KE Methanol gegenübersteht (Abb. (4.27b)). Das resultierende Signal ist praktisch gleich Null. Bei Masse 32 trägt Methanol mehr bei als Methoxymethanol (siehe Abb. (4.17)). Der Methoxymethanolzerfall erzeugt bei $m/e = 32$ ein Spannungssignal von $-19.2 \text{ mV}^{*)}$, das Entstehen einer entsprechenden Menge Methanol (160 KE) ein Signal von ca. 30 mV, so daß ein deutlicher Beitrag zum Gesamtsignal resultiert. Wie auch im Falle des Formaldehyds, liegt der gemessene Impulsverlauf unter dem so abgeschätzten, weil chemische und gasdynamische Vorgänge für den sofortigen Abtransport der entstandenen Teilchen sorgen.

4.2.4.2.2.2.8 $m/e = 28$ - nach ca. 4 Std.
Bestrahlungszeit

Die Impulsform auf Masse 28 zeigt - wie man sich durch Vergleich von Abb. (4.29) mit Abb. (4.20a) leicht überzeugt - praktisch rein gasdynamische Form. Setzt man in üblicher Weise Wechsel- und Gleichspannungssignal in Beziehung, so erhält man auch hier gleiche Größenordnungen für die Amplituden. Die CO-Bildung wird also von gasdynamischen Effekten verdeckt. Unter den vorliegenden Be-

^{*)} Berechnet aus Abb. (4.23b) und (4.17)

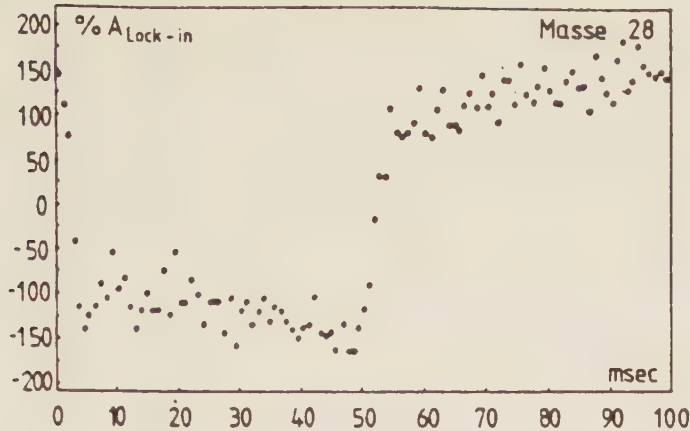


Abb. 4.29:

Impulsform des Massen-
peaks $m/e = 28$.

dingungen geht die CO-Entstehung offenbar langsam gegen-
über der Bildung des Formaldehyds vor sich. Dies ist
sinnvoll, da andernfalls die Methoxymethanolbildung we-
gen des raschen Weiterzerfalls des Formaldehyds nicht
ermöglicht würde.

4.2.4.2.2.2.9 Peaks sehr geringer Intensität nach
ca. 4 Std. - $m/e = 2, 15, 16$ und 18

Zum Schluß sollen noch einige Anmerkungen zu den Impuls-
formen der Peaks sehr geringer Intensität gemacht wer-
den. Sehr einfach erscheint die Impulsform des CH_3 -Bruch-
stücks, $m/e = 15$ (Abb. (4.30)). Sie ist praktisch iden-
tisch mit $m/e = 31$, was bedeutet, daß der wesentliche Bei-

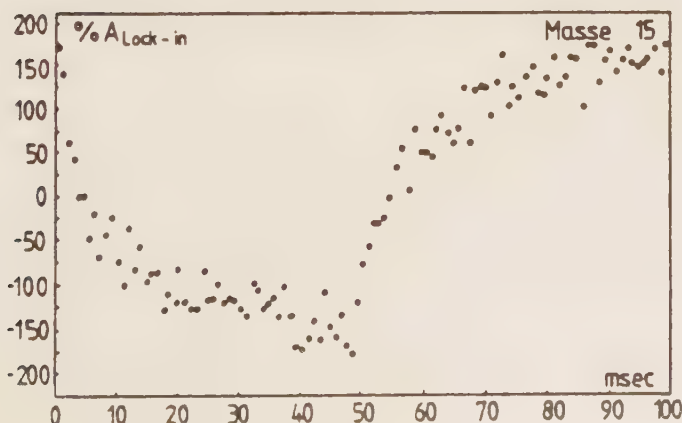


Abb. 4.30:

Impulsform des Massen-
peaks $m/e = 15$.

trag durch Methanol bestimmt ist.

Das während der Bestrahlung in Spuren entstehende Methan bedingt im vorliegenden 18 eV-Spektrum einen kleinen Peak bei $m/e = 16$. Der leichte Anstieg, der nach ca. 5 msec dem steilen dichtebedingten Abfall folgt (Abb. (4.31)), könnte auf Entstehen von Methan zurückgeführt werden. Im

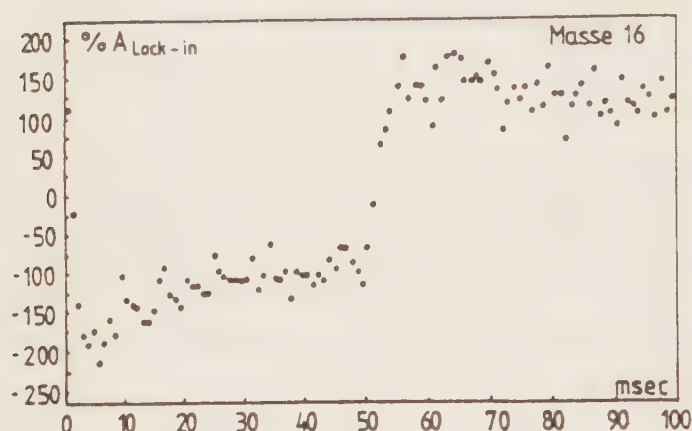


Abb. 4.31:

Impulsform des Massen-
peaks $m/e = 16$.

ersten phasenempfindlich gemessenen Spektrum zu Anfang der Bestrahlung - wenn also kein gasdynamischer Anteil vorliegt - drückt sich dies als positiver Peak im cos-Anteil (bzw. negativer im sin-Anteil) schwach aus^{*)} (siehe Abb. (4.18b) und (4.18c)). Natürlich sind auch die gasdynamischen Beiträge anders als bei den Methanol- oder Formaldehydsignalen. Es ist eine Signalform ähnlich der des He-Signales (Abb. (4.3)) zu erwarten.

Analoge Überlegungen gelten auch für H_2O und H_2 ^{**)} , bei

^{*)} Wurde bei höherer Verstärkung bestätigt.

^{**)} Bei Wasserstoff ist der MS-Peak wegen der (theoretischen) Konstanz von $\Delta m/m$ sehr schmal; dadurch wird die Registrierung im Lock-in-Spektrum unmöglich, weil $\tau_{\text{peak}} \gg \tau_{\text{chop}}$ nicht mehr ausreichend erfüllt ist.

deren Impulsen (Abb. (4.32) und (4.33)) der Anstieg

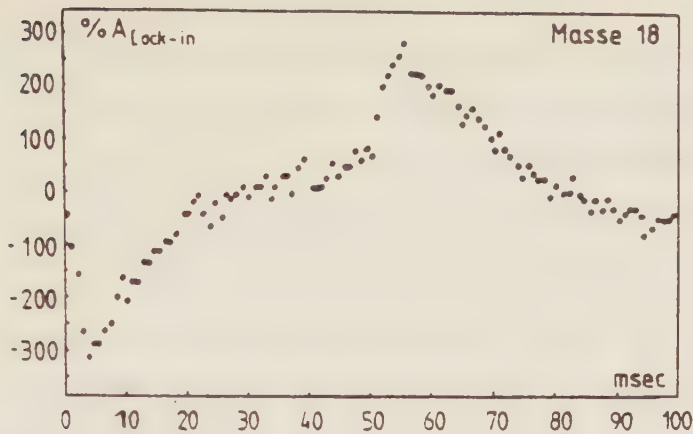


Abb. 4.32:

Impulsform des Massen-
peaks $m/e = 18$.

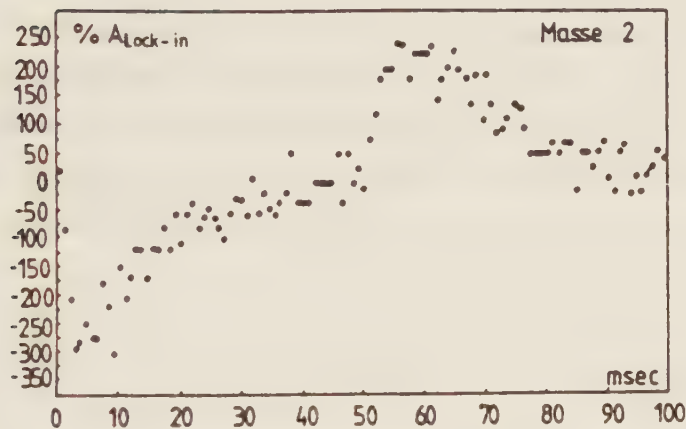


Abb. 4.33:

Impulsform des Massen-
peaks $m/e = 2$.

ausgeprägter erscheint. Derart komplexe Impulsformen lassen übrigens eine eindeutige Vorzeichenzuordnung nach Abschnitt 4, Anfang nicht mehr zu, d.h. es ergibt sich formal eine Phasenverschiebung größer als $\pi/2$.

4.2.4.3 Fazit

Durch die Modulation der Laserintensität werden modulier-

te Massensignale erzeugt, deren Impulsformen das phasenempfindlich gewonnene Massenspektrum wesentlich bestimmen. Im Verlauf der Impulse spiegeln sich zahlreiche Effekte wieder. Eine exakte quantitative Trennung aller beitragenden Phänomene ist nicht möglich, dennoch werden über die Analyse der Impulsformen Erkenntnisse gewonnen, welche über die qualitative Information über die Art der Zwischenprodukte, die das Lock-in-Massenspektrum liefert, hinausgehen. Zum Verständnis der Änderungen, denen das phasenempfindliche Massenspektrum während des Ablaufs der Reaktion unterliegt, ist die Analyse der Impulsformen nahezu unumgänglich. Dabei ist die Fourier-Analyse zur Gewinnung wahrer, relativer Amplitudenwerte ein wertvolles Hilfsmittel. Die vollständige Entkoppelung der Fragmente der auftretenden Spezies im Massenspektrum ist im vorliegenden Fall nicht möglich. Dies kompliziert die Impulsformen. Dennoch kann durch Aufnahme von Nieder-Energie-Massenspektren eine erhebliche Vereinfachung erreicht werden, was Überlegungen über die Ursachen der unterschiedlichen Impulsformen erst aussichtsreich erscheinen läßt.

5 Zusammenfassung

Die bei Laser-Pyrolyse gewonnenen Reaktionsprodukte weichen oft erheblich von den Produkten konventioneller Pyrolyse ab. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, einige hierfür verantwortliche Phänomene etwas eingehender zu betrachten.

Durch ein einfaches Modell wird das durch die Laserheizung entstehende Temperaturprofil in SF_6 -gefüllten Zellen, ohne Berücksichtigung von Konvektion, errechnet. Besonderes Augenmerk wurde auf die Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten gerichtet. Die Messung der austretenden Laserleistung bietet einen Test der errechneten Temperaturverteilungen. Die berechneten Transmissionswerte stimmen gut mit den gemessenen überein. Es zeigt sich, daß - selbst bei gleicher absorbiertener Leistung - durch die Wahl der Laserlinie unterschiedliche Temperaturprofile erzeugt werden können.

Zur Erfassung von Primärprodukten, die bei Laser-Pyrolyse auftreten, wurde eine Molekularstrahl-Apparatur entworfen und aufgebaut.

Beim Test des Meßsystems ergaben sich Hinweise auf eine Konzentrationsverschiebung in binären, nichtreagierenden Gemischen beim Einfallen der Laserstrahlung. Durch die numerische Lösung des zeitabhängigen Differentialgleichungssystems aus Wärmeleitungs- und Diffusionsgleichung ließ sich zeigen, daß Thermodiffusion die Beschreibung dieses Vorganges ermöglicht.

Als Studienobjekt zur Untersuchung eines reagierenden Systems wurde die Laser-Pyrolyse von Methanol mit SF_6 als

Absorber gewählt. Der als Primärprodukt auftretende Formaldehyd konnte nachgewiesen werden. Im Unterschied zur konventionellen Pyrolyse tritt aber bei der Laser-Pyrolyse Methoxymethanol als Endprodukt auf, welches bei Einfallen der Laserstrahlung sofort zer-
setzt wird. Es wurde das Massenspektrum des Methoxymethanols ermittelt, und die Kinetik der Reaktion $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2(\text{OCH}_3)(\text{OH})$ in der Gasphase studiert.

Die so gewonnenen Erkenntnisse scheinen die Vorstellung zu bekräftigen, daß die Unterschiede im Reaktionsab-
lauf zwischen konventioneller und Laser-Pyrolyse wesentlich durch die thermischen Wechselbäder verursacht sind, denen die Teilchen auf Grund des Temperaturgradienten und der dadurch bedingten Konvektion unterliegen. Die Weiterreaktion der Primärprodukte in der heißen Zone wird unterbunden, und es werden neue Reaktionskanäle in kühleren Bereichen eröffnet. Denselben Einflüssen unterliegen dann die so entstandenen Produkte, so daß schlußendlich ganz andere Verhältnisse vorliegen, wie im Falle einer homogenen Temperaturverteilung. Da Geschwindigkeits- und Temperaturprofile von externen Parametern, wie Zellendimensionen, -material und -form, Gesamtdruck, Partialdruck, Laserlinie u.ä. abhängen, können Änderungen dieser Größen bereits Verschiebungen in der Produktverteilung zur Folge haben.

Das Auffinden optimaler Bedingungen ist zur gezielten Nutzung des Lasers als präparatives Hilfsmittel wesentlich. Die in dieser Arbeit entwickelten Modelle und Meßmethoden mögen dazu ein kleiner Beitrag sein.

6 Literatur

- / 1/ W.M. Shaub, S.H. Bauer, Int. J. Chem. Kin. 7, 509 (1975).
- / 2/ J. Tardieu de Maleissye, C.R. Acad. Sci. Ser. C 275, 989 (1972).
- / 3/ H. Doi, Y. Kono, K. Higashi, J. Acoust. Soc. Am. 54, 1267 (1973).
- / 4/ R. Wilkins, J. Chem. Phys. 51, 853 (1969).
- / 5/ K.J. Olszyna, E. Grunwald, P.M. Keehn, S.P. Anderson, Tetrahedron Lett. 19, 1609 (1977).
- / 6/ M.C. Borde, A. Henry, M.L. Henry, C.R. Acad. Sci. Ser. B. 262, 1389 (1966).
- / 7/ M.C. Borde, A. Henry, M.L. Henry, C.R. Acad. Sci. Ser. B. 263, 619 (1966).
- / 8/ N.V. Karlov, Y.N. Petrov, A.M. Prokhorov, O.M. Stelmakh, Sov. Phys. JETP 11, 220 (1970).
- / 9/ R. Rinck, Diplomarbeit, Universität München (1974).
- /10/ J.D. Lambert, J. Chem. Soc. Farad. Transact. II, 68, 364 (1972).

J.D. Lambert, R. Salter, Proc. Roy. Soc. (London) A 253, 277 (1959).
- /11/ R.T. Bailey, F.R. Cruickshank, Ann. Rep. Prog. Chem. A, 75, 49 (1978).
- /12/ N.G. Basov, A.N. Oraevski, A.J. Pankratov, in "Chemical and Biochemical Applications of Lasers"; ed. C.B. Moore, Academic Press (1974).
- /13/ S. Kimel, S. Speiser, Chem. Rev. 77, 437 (1977).
- /14/ R. Rinck, Dissertation, Universität München (1976).
- /15/ H.R. Bachmann, H. Nöth, R. Rinck, K.L. Kompa, Chem. Phys. Lett. 29, 627 (1974).
- /16/ H.R. Bachmann, F. Bachmann, K.L. Kompa, H. Nöth, R. Rinck, Chem. Ber. 109, 3331 (1976).
- /17/ E. Thiele, M.F. Goodman, J. Stone, Opt. Eng. 19, 10 (1980).

- /18/ S. Shatas, D. Gregory, R. Shatas, C. Riley, Inorg. Chem. 17, 163 (1978).
- /19/ C. Riley, S. Shatas, V. Arkle, J. Am. Chem. Soc. 100, 660 (1978).
- /20/ H.R. Bachmann, H. Nöth, R. Rinck, K.L. Kompa, Chem. Phys. Lett. 33, 261 (1975).
- /21/ A.V. Nowak, J.L. Lyman, Quant. Spectr. Radiat. Transfer 15, 945 (1975).
- /22/ Olivetti-P6060-Programmbibliothek.
- /23/ R. Baumann, Skriptum zur Vorlesung über Num. Math., TU-München, 1970.
- /24/ P.M. Morse, H. Feshbach in Methods of Theoretical Physics McGraw Hill (1953).
- /25/ R. Planck, Kältetechnik 10, 30 (1958).
- /26/ S.S. Bakulin, S.A. Ulybin, E.P. Zherdev, High Temp (USSR) 14, 351 (1976).
- /27/ P. Schuster, Thesis, Cornell University, Ithaca, N.Y., 1979.
- /28/ W.O. Li, Thesis, Cornell University, Ithaca, N.Y., 1980.
- /29/ G.C. Eltenton, J. Chem. Phys. 15, 455 (1947).
- /30/ S.N. Foner, R.L. Hudson, J. Chem. Phys. 21, 1374 (1953).
- /31/ T.A. Milne, F.T. Green, 10th Symp. Combustion, p. 153. The Combustion Institute, Pittsburgh, Penn. (1965).
- /32/ T.A. Milne, F.T. Green, Mass spectrometric study of metal-containing flames. Final. Tech. Summ. Rept. 1961-1967 (1967).
- /33/ K.H. Homann, D.I. McLean, H.G. Wagner, Naturwiss. 52, 12 (1965).
- /34/ J.W. Hastie, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 16, 89 (1975).
- /35/ P.L. Owen, C.K. Thornhill, Aeronaut. Res. Council, G.B., R & M 2616 (1948).
- /36/ A. Kantrowitz, J. Grey, Rev. Sci. Instr. 22, 328 (1951).

- /37/ G.B. Kistiakowsky, W.P. Schlichter, Rev. Sci. Instr. 22, 333 (1951).
- /38/ J.B. French, AIAA Journal 3, 6, 933 (1965).
- /39/ J.B. Anderson, J.B. Fenn, Phys. Fluids 8, 780 (1965).
- /40/ J.B. Anderson, R.P. Andres, J.B. Fenn, Adv. in Chem. Phys. 10, 275 (1966).
- /41/ H. Ashkenas, F.S. Sherman, Rarefied Gas Dynamics Bd. 4, 84 (1966).
- /42/ H. Pauly, J.P. Toennies in "Methods in Experimental Physics" (ed. by B. Bederson, W.L. Fite) Vol. 7, p. 227, Academic Press (1966).
- /43/ T.A. Milne, F.T. Green, Adv. in High Temp. Chem. 2, 107 (1969).
- /44/ J.B. Anderson, in "Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics" (ed. P.P. Wegener) Bd. IV, p. 1 (1974).
- /45/ W.L. Fite, Extranuclear Research Note $\neq$ 1, (1971).
- /46/ L.D. Landau, E.M. Lifschitz, Lehrbuch d. theoret. Physik Bd. VI; Akademie-Verlag, Berlin (1966).
- /47/ J.W. Bond, K.M. Watson, J.A. Welch, Atomic Theory of Gas Dynamics, Addison-Wesley Publ. Comp., Mass., (1965).
- /48/ J.B. Anderson, AIAA Journal 10, 112 (1972).
- /49/ E.L. Knuth in "Engine Emissions", ed. by Springer/Patterson Plenum Press N.Y., Kap. 9, S. 319-363 (1973).
- /50/ P.K. Sharma, W.S. Young, W.E. Rogers, E.L. Knuth, J. Chem. Phys. 62, 341 (1975).
- /51/ H. Späth, Spline-Algorithmen zur Konstruktion glatter Kurven und Flächen, Oldenburg-Verlag, München (1973).
- /52/ C.H. Reinsch, Num. Math. 10, 177 (1967).
- /53/ C.H. Reinsch, Num. Math. 16, 451 (1971).
- /54/ Programm SMOOTH, Programmbibliothek des Leibniz-Rechenzentrums der bayerischen Akademie der Wissenschaften.

- /55/ R.A. Oman, A. Bogan, C.H. Weiser, C.H. Li, Research Dept., Grumman Aircraft Engineering Co., Report RE-166 (1963).
- /56/ E.L. Knuth in "Proceedings of the 1972 Heat Transfer and Fluid Mechanics Institute"; ed. by R.B. Landis and G.J. Hordeman, p. 86-107, (Stanford U.P., Stanford Cal. 1972).
- /57/ F.T. Milne, J.E. Beachey, F.T. Green, J. Chem. Phys. 56, 3007 (1972).
- /58/ W.S. Young, AIAA Journal, 13, 1478 (1975).
- /59/ P.A. Schulz, A.S. Sudbø, E.R. Grant, Y.R. Shen, Y.T. Lee, J. Chem. Phys. 72, 4985 (1980).
- /60/ H.M. Parker, A.R. Kuhltau, R. Zapata, J.E. Scott jr. in "Rarefied Gas Dynamics" 1, S. 69 ff (1960).
- /61/ S.N. Foner, R.L. Hudson, Adv. Chem. Ser. 36, 34 (1962).
- /62/ R.A. Oman, Phys. Fluids 6, 1031 (1963).
- /63/ U. Bossel, F.C. Hurlbut, F.S. Sherman, in "Rarefied Gas Dynamics" 6, 945 (1968).
- /64/ K. Bier, Fortschr. Phys. 11, 325 (1963).
- /65/ K. Bier, B. Schmidt, Z. angew. Physik 13, 493 (1961).
- /66/ R. Pertel, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 16, 39 (1975).
- /67/ M. Witthaus, K. Schügerl, Ber. Bunsenges. 73, 383 (1969).
- /68/ D.C. O'Shea, W.R. Callen, W.T. Rhodes "Introduction to Lasers and Their Applications", Addison-Wesley Publ. Comp. Mass. (1977) Seite 246 ff.
- /69/ J.W. Hastie, Combust. Flame 21, 187 (1973).
- /70/ W.L. Fite, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 16, 109 (1975).
- /71/ A. Kaldor, J.W. Hastie, Chem. Phys. Lett. 16, 238 (1972).
- /72/ B. Kasemo, Rev. Sci. Instr. 50, 1602 (1979).
- /73/ F.S. Klein, J. Ross, J. Chem. Phys. 63, 4556 (1975).

- /74/ R.C. Jones, W.H. Furry, Rev. mod. Phys. 18, 151 (1946).
- /75/ L. Waldmann, in Handbuch d. Physik Bd. XII, Herausg. S. Flügge Springer-Verlag, Berlin (1958).
- /76/ K. Clusius, L. Waldmann, Naturwiss. 30, 711 (1942).
- /77/ E.A. Mason, R.J. Munn, F.J. Smith in: Advances of Atomic and Molecular Physics Bd. II (1966).
- /78/ J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, J. Wiley & Sons, Inc., New York (1964).
- /79/ L. Mochnik, E.A. Mason, J. Chem. Phys. 35, 1676 (1961).
- /80/ K.E. Grew, T.L. Ibbs, Thermodiffusion in Gasen VEB Verlag dtsch. Wissenschaften, Berlin (1962).
- /81/ A. Eucken, Physik Z. 14, 324 (1913).
- /82/ K.E. Grew, J.N. Mundy, Phys. Fluids 4, 1325 (1961).
- /83/ E.W. Becker, W. Beyrich, J. Phys. Chem. 56, 911 (1952).
- /84/ Handbook of Chemistry and Physics, 55. Aufl., CRC-Press (1974).
- /85/ D.R. Stull, H. Prophet, Natl. Bur. Std. Dat. Ser. NBS (U.S.), 37 (1971).
- /86/ Comprehensive Inorganic Chemistry Bd. I, Pergamon Press (1973).
- /87/ V.V. Malyshev, Teplofiz. Vys. Temp. 12, 1114 (1974). Bzw. High Temp (USSR) 12, 979 (1974).
- /88/ T. Kihara, Adv. in Chem. Phys. I, 267 (1958).
- /89/ J. Bellm, W. Reinicke, K. Schäfer, B. Schramm, Ber. Bunsenges. 78, 282 (1974).
- /90/ J.C. Rossi, F. Danon, Disc. Farad. Soc. 40, 97 (1965).
- /91/ E. Stiefel, Einführung in die numerische Mathematik, Teubner Studienbücher, Stuttgart (1976).
- /92/ I. Gladwell, R. Wait, A Survey of numerical methods for partial differential equations, Clarendon-Press, Oxford 1979.

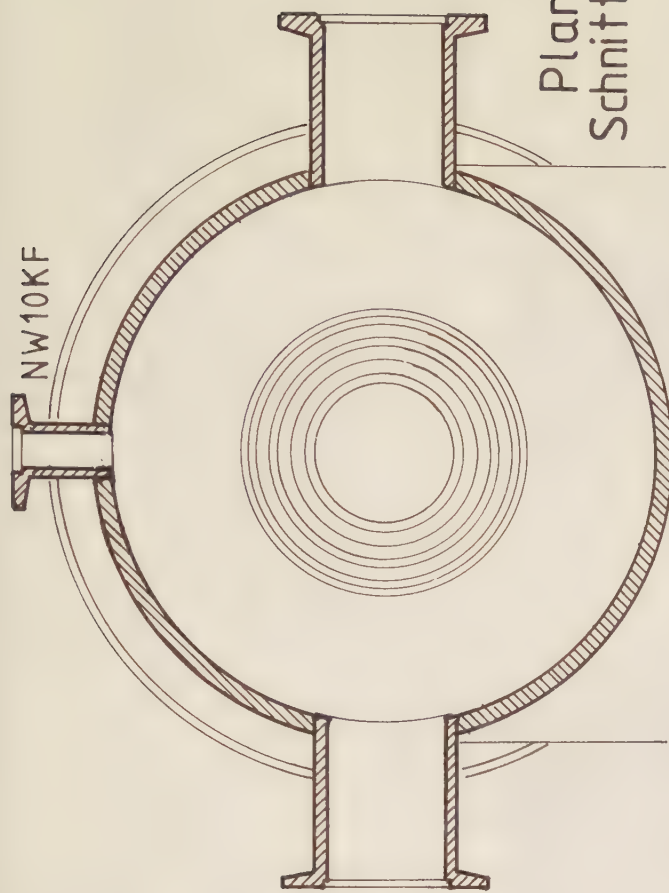
- / 93/ M.K. Jain, Numerical Solution of Differential Equations, Wiley Eastern Ltd., New Delhi (1979).
- / 94/ R. Zurmühl, Matrizen, Springer-Verlag (1964).
- / 95/ C.J.M. Fletcher, Proc. Roy. Soc. A 147, 119 (1934).
- / 96/ C.J.M. Fletcher, Proc. Roy. Soc. A 146, 357 (1934).
- / 97/ E. Kuss, Angew. Chemie 49, 483 (1936).
- / 98/ D. Aronowitz, D.W. Naegeli, I. Glassmann, J. Phys. Chem. 81, 2555 (1977).
- / 99/ S.E. Bialkowski, W.A. Guillory, J. Chem. Phys. 67, 2061 (1977).
- /100/ S.E. Bialkowski, W.A. Guillory, J. Chem. Phys. 68, 3339 (1978).
- /101/ R. Bhatnagar, P.E. Dyer, G.A. Oldershaw, Chem. Phys. Lett. 61, 339 (1979).
- /102/ R.A. Friedel, A.G. Sharkey jr., Anal. Chem. 28, 940 (1956).
- /103/ H. Fußstetter, persönliche Mitteilung (1979).
- /104/ H. Günzler, H. Böck, IR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim (1975).
- /105/ J.F. Walker, Formaldehyd, 3. Ed. R.E. Krieger, Publ. Comp., Huntington N.Y. (1975).
- /106/ R. Spence, W. Wild, J. Chem. Soc. 147, 338 (1935).
- /107/ B.P. Pullen, J.A.D. Stockdale, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 19, 35 (1976).
- /108/ Ithaco, Instruction and Maintenance Manual, Dynatrac 3, Lock-in-Analyzer, Model 393 (1978).
- /109/ F.W. McLafferty, Anal. Chem. 29, 1782 (1957).

7 Anhang

Pläne

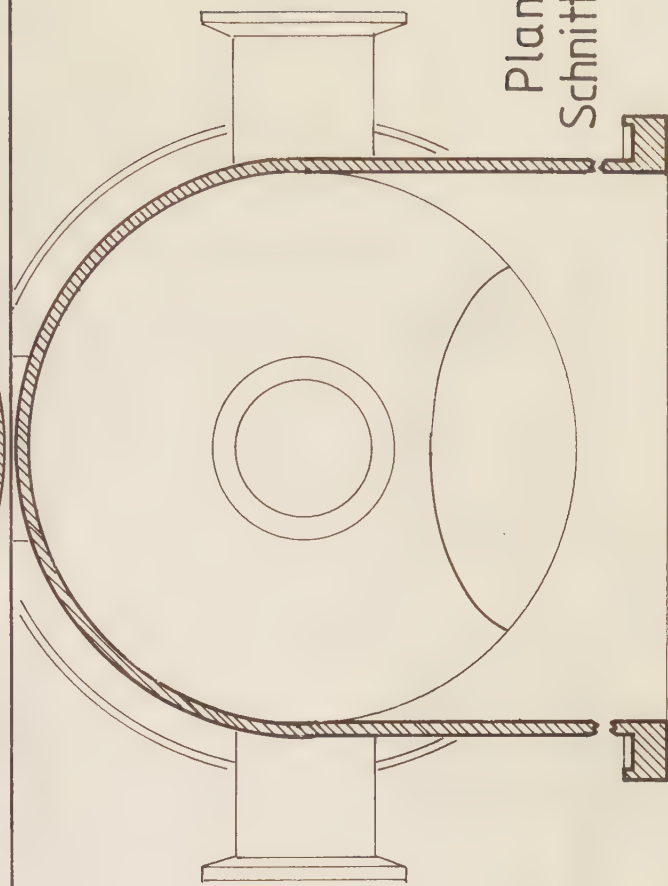
Rechenprogramme (nur in den Umlaufexemplaren)

NW10KF

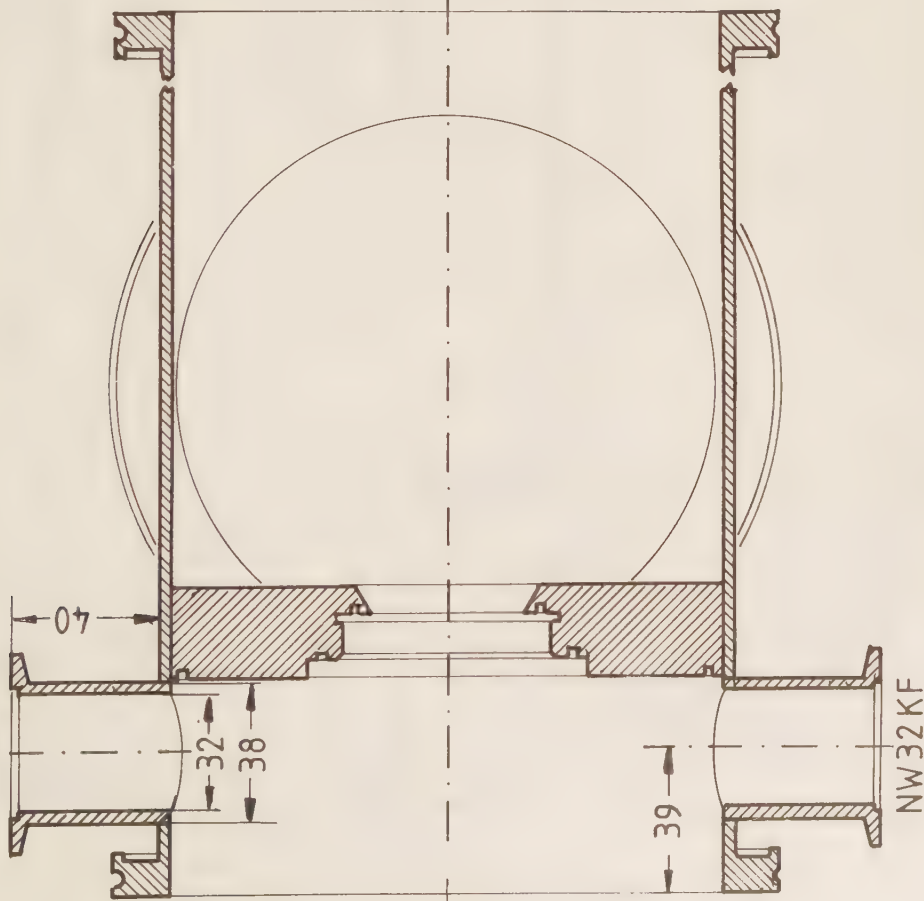


Plan 1b
Schnitt B-B

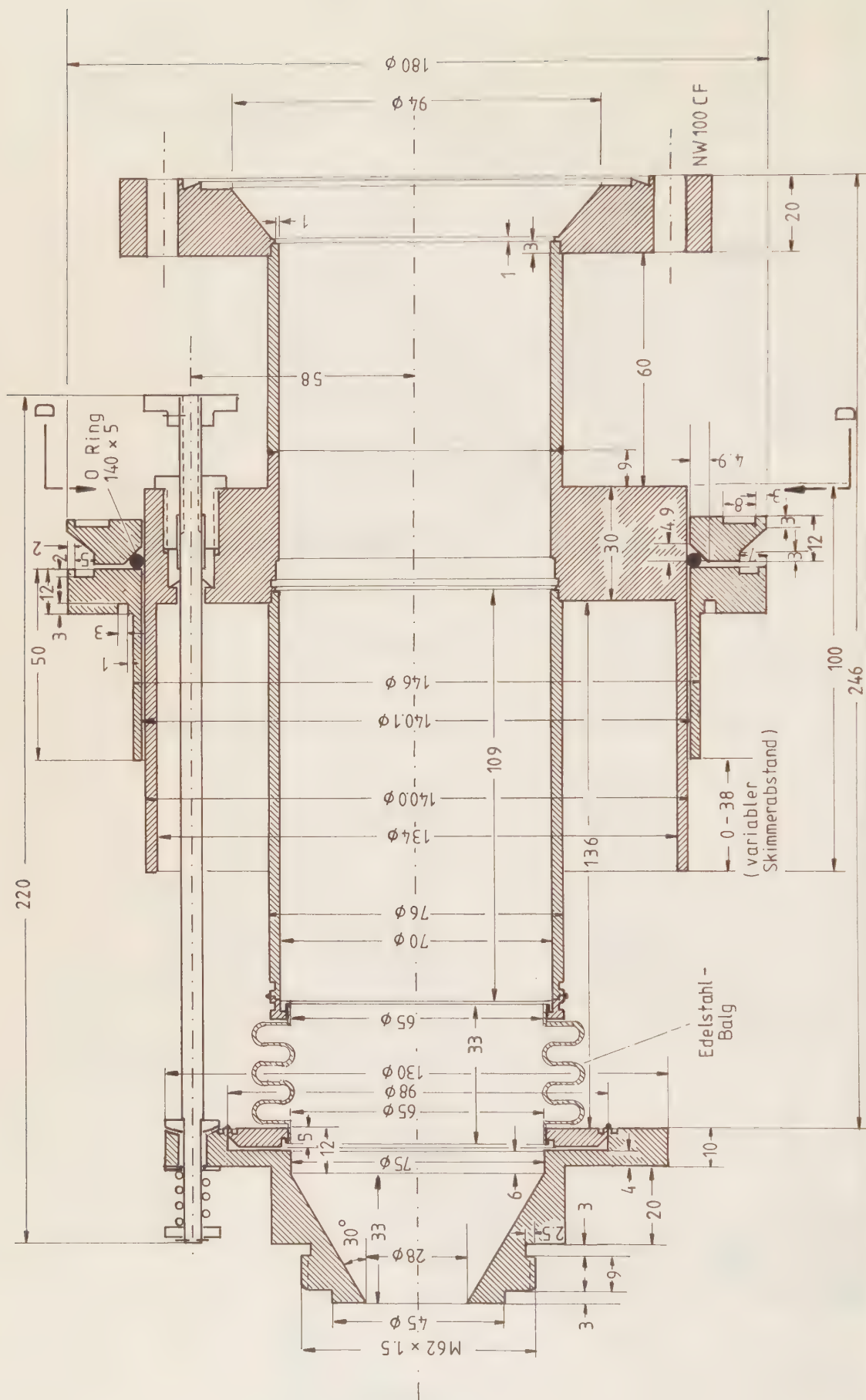
Plan 1c
Schnitt C-C



NW 32 KF

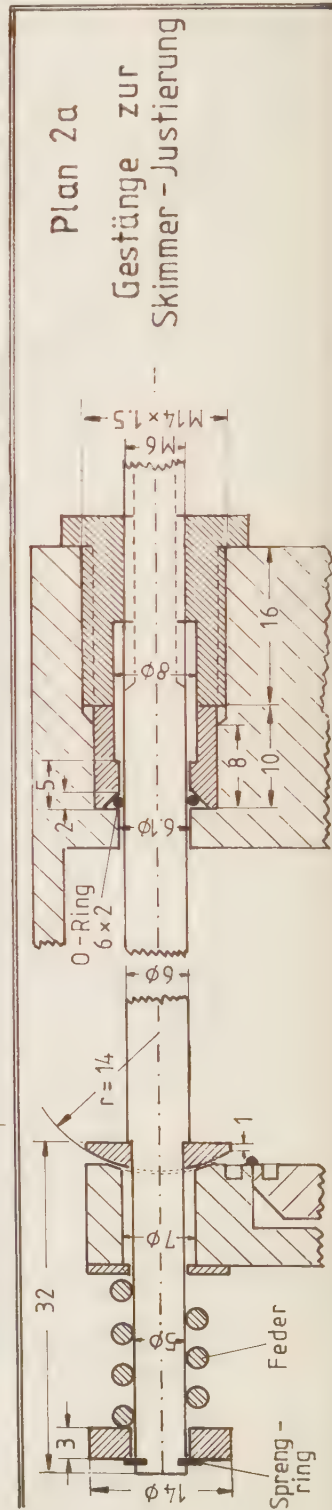


Plan 1a
Schnitt A-A



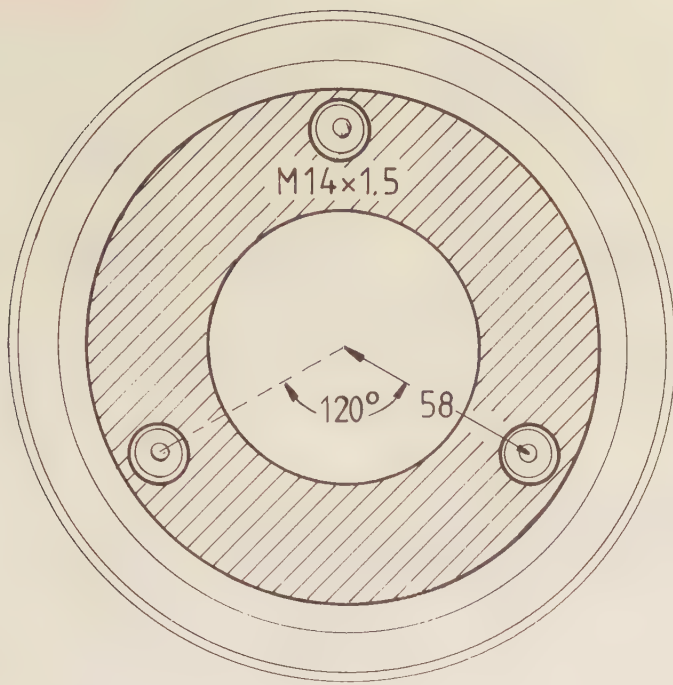
Plan 2

Nachweiskammer (Vorderteil)
mit Skimmer-Halterung u.
achsialer Skimmer-Justierung

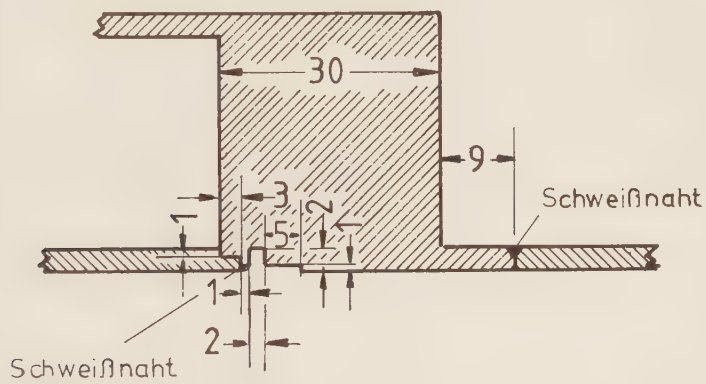


Plan 2a

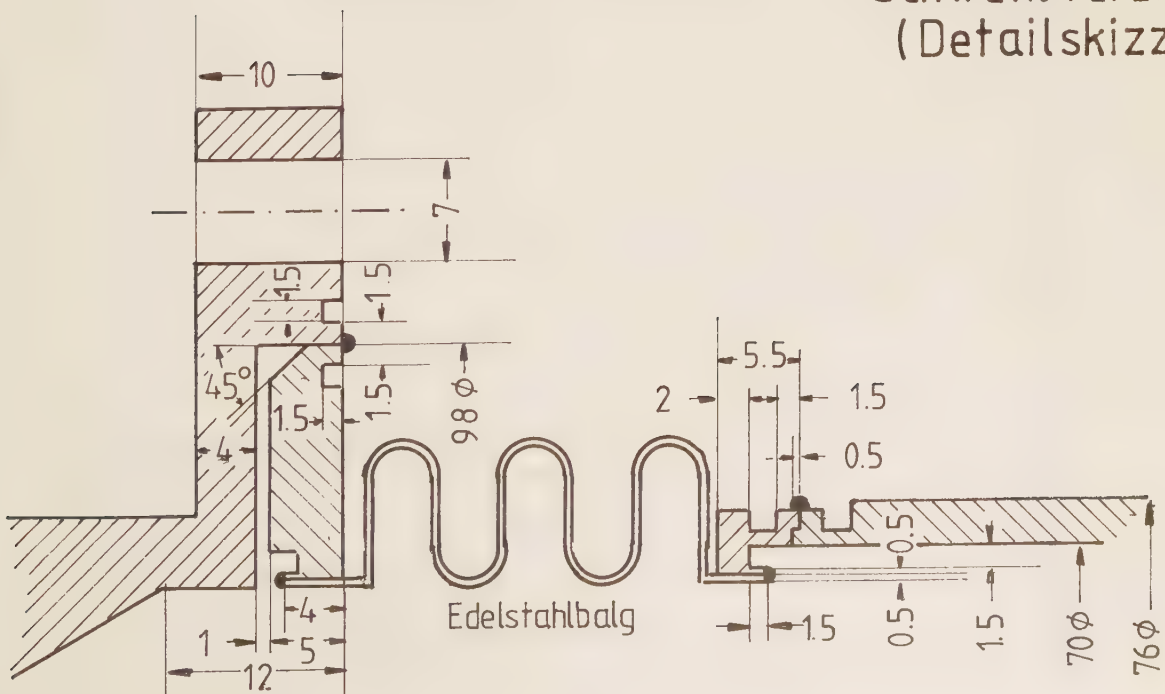
Gestänge zur Skimmer-Justierung



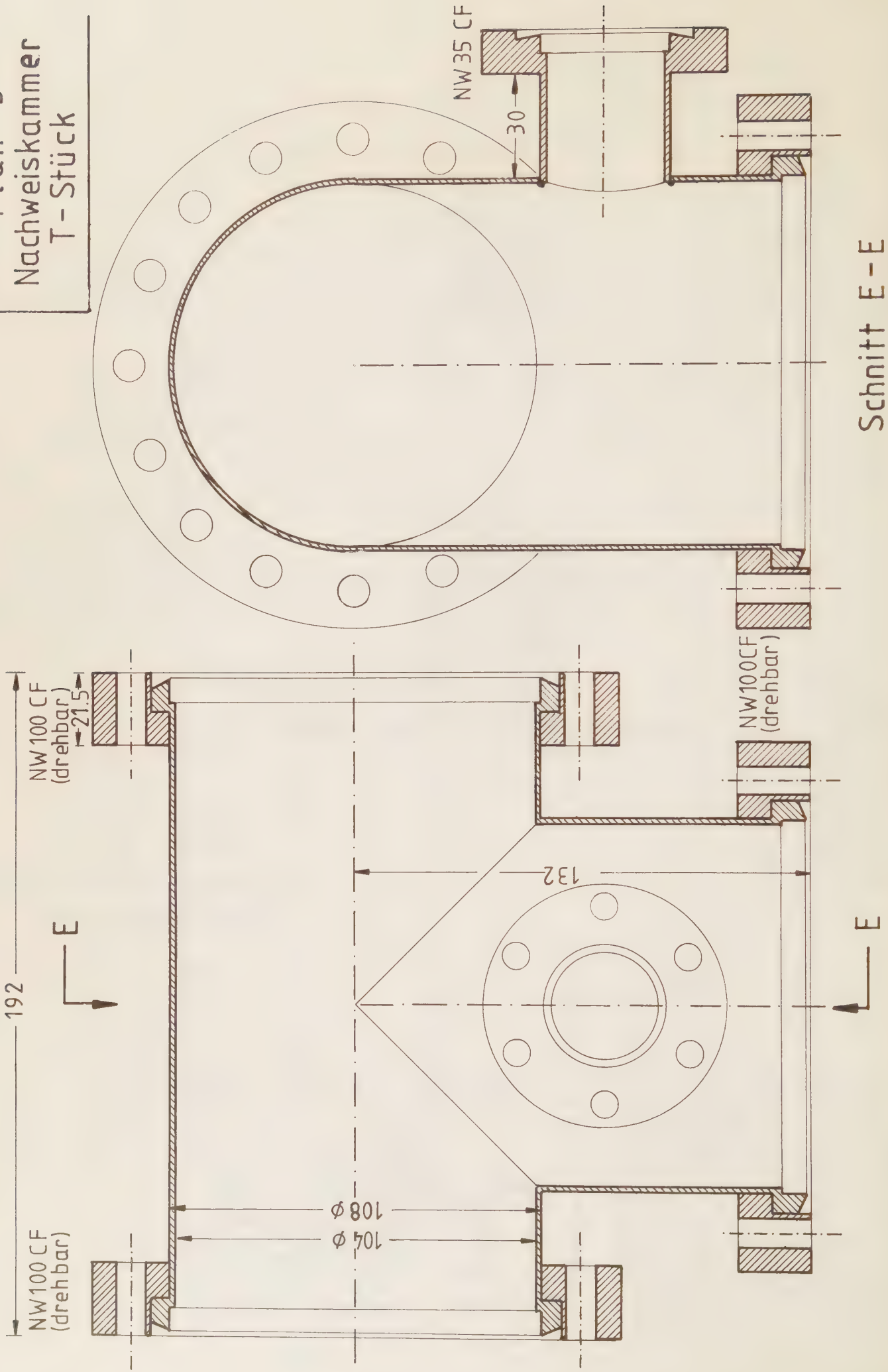
Plan 2b
Schnitt D-D



Plan 2c
Schweißverbindungen
(Detailskizzen)



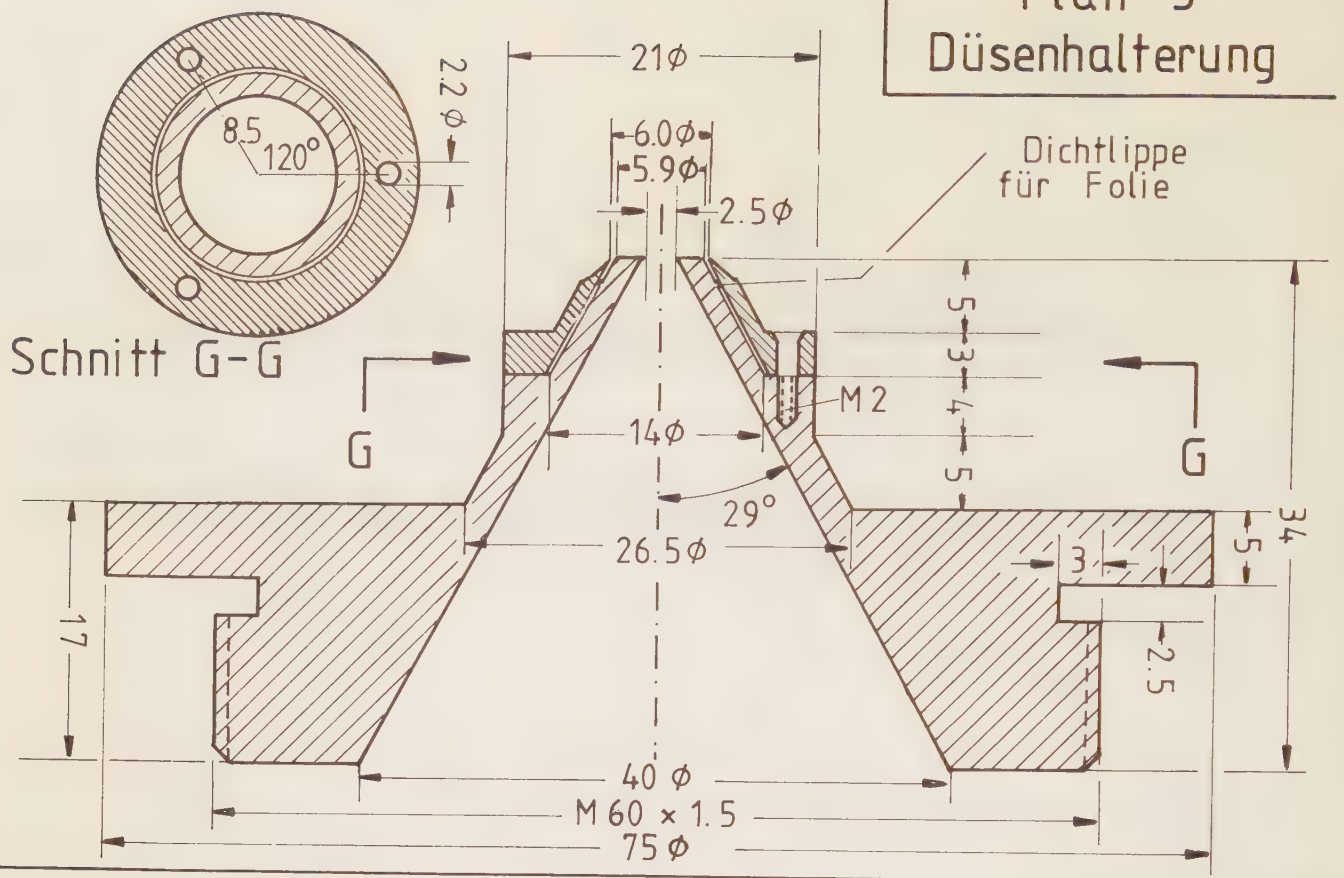
Plan 3
Nachweiskammer
T-Stück



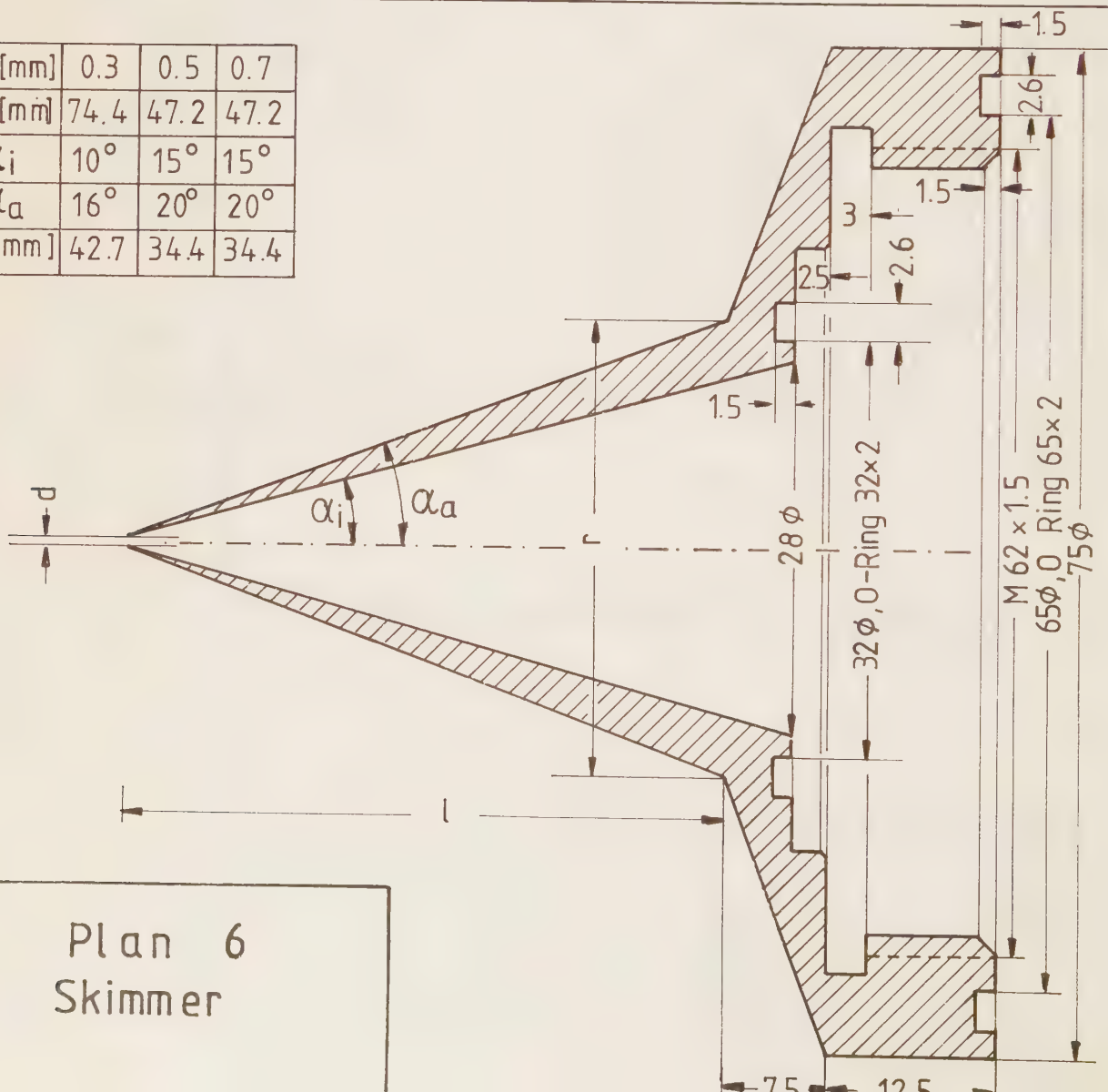


Plan 4: Fensterhalterung (2x)

Plan 5 Düsenhalterung



d [mm]	0.3	0.5	0.7
l [mm]	74.4	47.2	47.2
α_i	10°	15°	15°
α_a	16°	20°	20°
r [mm]	42.7	34.4	34.4



Plan 6 Skimmer

Dank

Herr Prof. Dr. K.L. Kompa, Max-Planck-Institut für Quantenoptik in Garching b. München, trug durch seine fördernde Unterstützung und sein Interesse wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei. Darüber hinaus ergaben sich durch die Diskussionen mit seinen Mitarbeitern, insbesondere mit Herrn Dr. W. Fuß und Herrn Dr. F. Reben-trost, wertvolle Aspekte bei der Suche nach Lösungen zahlreicher Probleme. Herr Ritter und Herr Ertl von der Werkstatt des Max-Planck-Instituts besorgten die Aus-führung aller feinmechanischen Arbeiten. Die Entwick-lung und Fertigung der Probenentnahmedüsen übernahmen in großzügiger Weise Herr Dr. Schuster-Woldan und sein Mit-arbeiter Herr Trausch von der Fa. Siemens in München-Neuperlach.

Alle Mitarbeiter des Arbeitskreises standen mit Rat und Tat zur Seite, wo immer sie konnten. Die Zusammenarbeit mit den Mitgliedern der Laser-Gruppe, Herrn Dr. H. Fuß-stetter, Herrn Dr. C.R. Nolte und insbesondere mit Herrn Dr. R. Rinck war sehr fruchtbar, wie auch die anregenden Diskussionen mit Herrn Dipl. Chem. M. Seitz. Herr Dr. R. Staudigl und Frl. R. Wagner opferten ihre Freizeit, um bei der Anfertigung der Zeichnungen in dieser Arbeit zu helfen. Herr H. Lenke erledigte hervorragend alle glas-technischen Arbeiten.

Ohne die Unterstützung der Deutschen Forschungsgemein-schaft durch Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln wäre die Ausführung des Experiments nicht möglich gewesen.

Allen oben genannten Personen und Institutionen, sowie allen hier nicht ausdrücklich erwähnten, die auf ihre Wei-se zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich aufrichtig danken.

Last, not least ein besonderes "Danke schön" meiner Frau, die nicht nur die mühseligen Schreibarbeiten ausführte, sondern auch stets Verständnis für lange Arbeitstage und -wochenenden, sowie für durch Erfolg und Mißerfolg bedingte Launen, aufbrachte.

Lebenslauf

Friedrich Bachmann

10. Juli 1949	geb. in München
Eltern:	Dr.med. Walter Bachmann, Ministerialrat Maria-Erika Bachmann, geb. Heinelt
September 1955	Eintritt in die Volksschule an der Winthirstraße in München
November 1955	Wechsel in die Volksschule an der Simmernstraße in München
September 1959	Übertritt in das humanistische Maximilians-Gymnasium in München
Juli 1968	Reifeprüfung
November 1968	Beginn des Physikstudiums an der Technischen Universität München
September 1969	Diplom-Vorprüfung Teil I
September 1970	Diplom-Vorprüfung Teil II
Mai/Juni 1973	Diplom-Hauptprüfung
September 1973 - Juli 1974	Anfertigung der Diplomarbeit am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Technischen Universität München, unter Leitung von Frau Dr. M.-E. Michel-Beyerle
September 1974 - Dezember 1981	Anfertigung der Doktorarbeit am Institut für Anorg. Chemie der Ludwig-Maximilians- Universität München, unter Leitung von Prof. Dr. H. Nöth
seit 1. Nov. 1978	Verwalter der Dienstgeschäfte eines wis- senschaftlichen Assistenten
seit 7. Okt. 1976	verheiratet mit Elke Bachmann, geb. Schlemminger
11. Mai 1981	Geburt unseres Sohnes Alexander

